



UNIVERSIDAD  
DE LOS ANDES  
VENEZUELA

Universidad de Los Andes  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Química  
Laboratorio de Organometálicos

## Trabajo Especial de Grado

# SÍNTESIS POR VÍAS NO CONVENCIONALES DE COMPLEJOS ACETILACETONATO DE METALES DE LA PRIMERA Y SEGUNDA SERIE DE TRANSICIÓN.

Br. Luis Osvaldo Justiniano García Molina

Tutor: Prof. Ricardo R. Contreras  
Co-tutor: Prof. Fernando Bellandi

Mérida, 2016.

**ÍNDICE GENERAL**

|  |    |
|--|----|
| ÍNDICE GENERAL   | i  |
| INDICE DE FIGURAS  | ii |
| INDICE DE TABLAS   | vi |
| RESUMEN  |    |
| ABSTRACT   |    |
| Agradecimientos  |    |
| INTRODUCCIÓN   | 1  |
| MARCO TEÓRICO  | 2  |
| La Química de coordinación   | 2  |
| Reseña histórica   | 2  |
| Aplicación de los compuestos de coordinación   | 5  |
| Los metales de transición como ácidos de Lewis   | 7  |
| Los ligandos como bases de Lewis   | 8  |
| El acetilacetato como ligando  | 10 |
| El enlace covalente coordinado. Teorías de enlace  | 12 |
| Teoría del campo cristalino (TCC)  | 15 |
| Teoría de ácidos y bases duros y blandos (HSAB) de Pearson   | 17 |
| Química verde  | 18 |
| Métodos alternativos de síntesis basados en Química verde  | 19 |
| Síntesis vía microondas  | 19 |
| Síntesis por vía mecanoquímica   | 23 |
| ANTECEDENTES   | 25 |
| JUSTIFICACIÓN  | 27 |
| HIPÓTESIS  | 28 |
| OBJETIVOS  | 28 |
| Objetivo general   | 28 |
| Objetivos específicos  | 28 |
| METODOLOGÍA  | 29 |
| REACTIVOS Y SOLVENTES  | 29 |
| MATERIALES Y EQUIPOS   | 29 |
| MÉTODOS ALTERNATIVOS DE SÍNTESIS PARA LOS COMPLEJOS:   | 30 |
| SÍNTESIS VÍA MICROONDAS:   | 30 |
| SÍNTESIS MECANOQUÍMICA.  | 32 |
| EVALUACIÓN DEL GRADO EN QUE LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS PROPUESTOS SE AJUSTAN A LOS PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE, SEGÚN EL MÉTODO DE RIBEIRO <i>et ál.</i> | 32 |
| CÁLCULO COMPUTACIONAL.   | 34 |
| RESULTADOS:  | 34 |
| RENDIMIENTOS DE REACCIÓN VÍA MICROONDAS.   | 35 |
| RENDIMIENTOS DE REACCIÓN VÍA MECANOQUÍMICA.  | 42 |

|   |    |
|---|----|
| EVALUACIÓN DEL GRADO EN QUE LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS PROPUESTOS SE AJUSTAN A LOS PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE, SEGÚN EL MÉTODO DE Ribeiro et ál. | 43 |
| CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA:  | 52 |
| ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA (UV/VIS).   | 52 |
| ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (FT-IR).   | 63 |
| CÁLCULO COMPUTACIONAL   | 67 |
| FOTOLUMINESCENCIA   | 82 |
| CONCLUSIONES  | 87 |
| RECOMENDACIONES   | 88 |
| BIBLIOGRAFÍA  | 89 |

## INDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1:</b> Representación de los cloruros amoniacales de cobalto, propuesta por Blomstrand y Jørgensen.....   | 3  |
| <b>Figura 2:</b> Alfred Werner (1866–1919), premio Nobel de Química 1913.....   | 3  |
| <b>Figura 3:</b> Representación de la primera y segunda esfera de coordinación. ....  | 4  |
| <b>Figura 4:</b> Dos de los isómeros de los cloruros amoniacales de fórmula $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ , estudiados por Werner: a) cloruro de <i>cis</i> -tetraaminodiclorocobalto(III); b) cloruro de <i>trans</i> -tetraaminodiclorocobalto(III)..... | 4  |
| <b>Figura 5:</b> (a) John Hasbrouck van Bleek (1899–1980). (b) Hans Bethe (1906–2005).....  | 5  |
| <b>Figura 6:</b> Tabla periódica de los elementos químicos, resaltando en azul los elementos de transición.....   | 7  |
| <b>Figura 7:</b> Algunos agentes quelantes.....   | 9  |
| <b>Figura 8:</b> Ilustración del efecto quelato que se produce con la formación del $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ , a partir del complejo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .....  | 10 |
| <b>Figura 9:</b> Tautomerismo ceto-enólico en la acetilacetona.....   | 11 |
| <b>Figura 10:</b> Posibles modos de coordinación del ligando acetilacetonato. ....  | 11 |
| <b>Figura 11:</b> Diagrama de Orbitales moleculares para la formación del enlace covalente. ....  | 12 |
| <b>Figura 12:</b> Ubicación de los cinco orbitales d. ....  | 13 |
| <b>Figura 13:</b> Superposición del orbital $d_{x^2+y^2}$ del metal con orbitales de los ligandos (L). ....   | 15 |
| <b>Figura 14:</b> Efectos de un campo cristalino octaédrico sobre las energías de los cinco orbitales d, en un ion de metal de transición.....  | 16 |
| <b>Figura 15:</b> Desdoblamiento del campo cristalino entre orbitales d en un complejo tetraédrico. ....  | 17 |
| <b>Figura 16:</b> Los doce principios de la química verde []. ....  | 19 |
| <b>Figura 17:</b> Comparación calentamiento convencional con calentamiento usando microondas. ....  | 20 |
| <b>Figura 18:</b> Gradientes de temperatura en un tubo de reacción después de un minuto de calefacción por irradiación de microondas (izquierda) en comparación con el tratamiento en un baño de aceite (derecha). ....   | 20 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 19:</b> Diferencia en los perfiles de temperatura para una muestra de etanol (Punto de Ebullición= 78°C) que se calentó a temperatura establecida máxima de 160 ° C por irradiación de microondas frente al calentamiento en baño de aceite (temperatura de 100 ° C) durante 3 minutos, usando un dispositivo interno de vigilancia de temperatura de fibra óptica. .... | 21 |
| <b>Figura 20:</b> Espectro electromagnético. ....  | 21 |
| <b>Figura 21:</b> Mecanismo de calentamiento con microondas por interacción de dipolos. ....   | 22 |
| <b>Figura 22:</b> Mecanismo de calentamiento con microondas por conducción iónica. ....  | 23 |
| <b>Figura 23:</b> Reactores para mecosíntesis: <b>a)</b> Molino de esferas; <b>b)</b> Molino de mortero; <b>c)</b> Izquierda: Molino planetario de esferas Derecha: Molino planetario para triturar hasta el rango de nanómetros ; <b>d)</b> y <b>e)</b> Esferas y contenedores; <b>f)</b> Morteros y manos. ....  | 24 |
| <b>Figura 24:</b> tris-(acetilacetato) hierro(III): longitudes de enlace (Å) y ángulos (°); (a) Molécula completa. (b) Valores medios de equivalente químicamente ángulos y enlaces. ....  | 25 |
| <b>Figura 25:</b> (a) Diagrama de ORTEC [Cu(acac) <sub>2</sub> ]. (b) Enlaces de hidrógeno entre unidades de [Cu(acac) <sub>2</sub> ]. ....  | 26 |
| <b>Figura 26:</b> Esquema general de reacción. ....  | 30 |
| <b>Figura 27:</b> a) Estrella verde de área mínima; b) Estrella verde de área máxima. ....   | 33 |
| <b>Figura 28:</b> Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del tris-(acetilacetato) cromo(III) por reacción directa de los reactivos. ....   | 36 |
| <b>Figura 29:</b> Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del tris-(acetilacetato) cromo(III) usando alúmina básica como soporte. ....  | 36 |
| <b>Figura 30:</b> Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del bis-(acetilacetato) hierro(II) por reacción directa de los reactivos. ....  | 37 |
| <b>Figura 31:</b> Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del bis-(acetilacetato) hierro(II) usando alúmina básica como soporte. ....   | 37 |
| <b>Figura 32:</b> Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del tris-(acetilacetato) hierro(III) usando alúmina básica como soporte. ....   | 38 |
| <b>Figura 33:</b> Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del bis-(acetilacetato) cobalto(II) por reacción directa de los reactivos. ....   | 38 |
| <b>Figura 34:</b> Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del bis-(acetilacetato) cobalto(II) usando alúmina básica como soporte. ....  | 39 |
| <b>Figura 35:</b> Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del tris-(acetilacetato) cobalto(III) por reacción directa de los reactivos. ....   | 39 |
| <b>Figura 36:</b> Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del tris-(acetilacetato) cobalto(III) usando alúmina básica como soporte . ....   | 40 |
| <b>Figura 37:</b> Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del bis-(acetilacetato) níquel(II) por reacción directa de los reactivos. ....  | 40 |
| <b>Figura 38:</b> Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del bis-(acetilacetato) cobre(II) por reacción directa de los reactivos. ....   | 41 |
| <b>Figura 39:</b> Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del bis-(acetilacetato) cobre(II) usando alúmina básica como soporte. ....  | 41 |
| <b>Figura 40:</b> Optimización del tiempo de molienda para la síntesis de los acetilacetatos en estudio. ....  | 43 |
| <b>Figura 41:</b> Estrella verde para la síntesis del Cr(acac) <sub>3</sub> <b>(a)</b> por reacción directa de los reactivos, bajo irradiación microondas; <b>(b)</b> por reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica, bajo irradiación microondas; <b>(c)</b> por acción mecánica. ....   | 47 |
| <b>Figura 42:</b> Estrella verde para la síntesis del Fe(acac) <sub>2</sub> <b>(a)</b> por reacción directa de los reactivos, bajo irradiación microondas; <b>(b)</b> por reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica, bajo irradiación microondas; <b>(c)</b> por acción mecánica. ....   | 47 |
| <b>Figura 43:</b> Estrella verde para la síntesis del Fe(acac) <sub>3</sub> <b>(a)</b> por reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica, bajo irradiación microondas; <b>(b)</b> por acción mecánica. ....  | 48 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 44:</b> Estrella verde para la síntesis del $Mn(acac)_3$ <b>(a)</b> por reacción directa de los reactivos, bajo irradiación microondas; <b>(b)</b> por acción mecánica.....   | 48 |
| <b>Figura 45:</b> Estrella verde para la síntesis vía microondas del $Co(acac)_2$ <b>(a)</b> por reacción directa de los reactivos, bajo irradiación microondas; <b>(b)</b> por reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica, bajo irradiación microondas. ....                  | 49 |
| <b>Figura 46:</b> Estrella verde para la síntesis del $Co(acac)_3$ <b>(a)</b> por reacción directa de los reactivos, bajo irradiación microondas; <b>(b)</b> por reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica, bajo irradiación microondas; <b>(c)</b> por acción mecánica. .... | 49 |
| <b>Figura 47:</b> Estrella verde para la síntesis del $Ni(acac)_2$ por reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica, bajo irradiación microondas.....  | 50 |
| <b>Figura 48:</b> Estrella verde para la síntesis del $Cu(acac)_2$ <b>(a)</b> por reacción directa de los reactivos, bajo irradiación microondas; <b>(b)</b> por reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica, bajo irradiación microondas; <b>(c)</b> por acción mecánica. .... | 50 |
| <b>Figura 49:</b> Estrella verde para la síntesis del $Sm(acac)_3$ por acción mecánica. ....  | 51 |
| <b>Figura 50:</b> Espectro de absorción electrónica UV-visible de una solución de acetilacetona ( $3,5 \times 10^{-5} M$ ) y acetilacetona con hidróxido de sodio ( $3,5 \times 10^{-5} M$ ), en diclorometano. ....  | 52 |
| <b>Figura 51:</b> Espectro de absorción electrónica UV-visible del tris-(acetilacetato) cromo(III), ( $5 \times 10^{-5} M$ ), en diclorometano.....   | 53 |
| <b>Figura 52:</b> Espectro de absorción electrónica UV-visible del tris-(acetilacetato) cobalto(III), ( $5 \times 10^{-5} M$ ), en diclorometano.....   | 54 |
| <b>Figura 53:</b> Espectro de absorción electrónica UV-visible del tris-(acetilacetato) hierro(III), ( $7,5 \times 10^{-5} M$ ), en diclorometano.....  | 55 |
| <b>Figura 54:</b> Espectro de absorción electrónica UV-visible del tris-(acetilacetato)manganeso(III), ( $5 \times 10^{-5} M$ ), en etanol. ....  | 56 |
| <b>Figura 55:</b> Espectro de absorción electrónica UV-visible del tris-(acetilacetato) samario(III), ( $5 \times 10^{-5} M$ ), en diclorometano.....   | 56 |
| <b>Figura 56:</b> Espectro de absorción electrónica UV-visible del bis-(acetilacetato) hierro(II), ( $5 \times 10^{-5} M$ ), en diclorometano.....  | 57 |
| <b>Figura 57:</b> Espectro de absorción electrónica UV-visible del bis-(acetilacetato) cobalto(II), ( $5 \times 10^{-5} M$ ), en acetonitrilo.....  | 57 |
| <b>Figura 58:</b> Espectro de absorción electrónica UV-visible del bis-(acetilacetato) níquel(II), ( $5 \times 10^{-5} M$ ), en diclorometano.....  | 58 |
| <b>Figura 59:</b> Espectro de absorción electrónica UV-visible del bis-(acetilacetato) cobre(II), ( $5 \times 10^{-5} M$ ), en diclorometano.....   | 59 |
| <b>Figura 60:</b> Diagrama metal-ligando transferencia de carga (MLTC) que involucra electrones en orbitales tipo $d\pi$ del metal y el orbital- $\pi^*$ del ligando.....   | 61 |
| <b>Figura 61:</b> Espectro de absorción electrónica NIR del tris-(acetilacetato) manganeso(III), en etanol.....   | 61 |
| <b>Figura 62:</b> Espectro de absorción electrónica NIR del bis-(acetilacetato) hierro(II), en diclorometano.....   | 62 |
| <b>Figura 63:</b> Espectro de absorción electrónica NIR del bis-(acetilacetato) níquel (II), en diclorometano.....  | 62 |
| <b>Figura 64:</b> Tautomerismo ceto-enólico en la acetilacetona.....  | 64 |
| <b>Figura 65:</b> Espectro IR del ligando acetilacetona (-), tris-(acetilacetato) cromo(III) (-), tris-(acetilacetato) cobalto(III) (-), tris-(acetilacetato) manganeso(III) (-).....   | 66 |
| <b>Figura 66:</b> Espectro IR del ligando acetilacetona (-), tris acetilacetato de hierro (-), tris.acetilacetato de samario (III) (-).....   | 66 |
| <b>Figura 67:</b> Espectro IR del ligando acetilacetona (-), bis-(acetilacetato) de cobalto (-), bis-(acetilacetato) cobre(II) (-), bis-(acetilacetato) hierro(II) (-), bis-(acetilacetato) níquel(II) (-).....   | 67 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 68:</b> Estructura de mínima energía optimizada mediante Mecánica Molecular, para los complejos bis- y tris-acetilacetato de metal (II) y (III)..... | 68 |
| <b>Figura 69:</b> Diagrama de niveles de energía calculado para la estructura HOMO-LUMO en el compuesto $\text{Fe}(\text{acac})_2$ .....                       | 70 |
| <b>Figura 70:</b> Diagrama de niveles de energía calculado para la estructura ( $\alpha$ ) HOMO-LUMO en el compuesto $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .....          | 71 |
| <b>Figura 71:</b> Superficie de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO calculada para $\text{Cr}(\text{acac})_3$ .....                              | 73 |
| <b>Figura 72:</b> Superficie de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO calculada para $\text{Fe}(\text{acac})_2$ .....                              | 74 |
| <b>Figura 73:</b> Superficie de los orbitales moleculares de frontera ( $\alpha$ ) HOMO y LUMO calculada para $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .....                 | 74 |
| <b>Figura 74:</b> Superficie de los orbitales moleculares de frontera ( $\beta$ ) HOMO y LUMO calculada para $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .....                  | 74 |
| <b>Figura 75:</b> Superficie de los orbitales moleculares de frontera ( $\gamma$ ) HOMO y LUMO calculada para el $\text{Co}(\text{acac})_2$ .....              | 75 |
| <b>Figura 76:</b> Superficie de los orbitales moleculares de frontera ( $\delta$ ) HOMO y LUMO calculada para el $\text{Co}(\text{acac})_2$ .....              | 75 |
| <b>Figura 77:</b> Superficie de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO calculada para el $\text{Co}(\text{acac})_3$ .....                           | 75 |
| <b>Figura 78:</b> Superficie de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO calculada para el $\text{Co}(\text{acac})_3$ .....                           | 76 |
| <b>Figura 79:</b> Superficie de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO calculada para $\text{Ni}(\text{acac})_2$ .....                              | 76 |
| <b>Figura 80:</b> Superficie de los orbitales moleculares de frontera ( $\alpha$ ) HOMO y LUMO calculada para $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .....                 | 76 |
| <b>Figura 81:</b> Superficie de los orbitales moleculares de frontera ( $\beta$ ) HOMO y LUMO calculada para $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .....                  | 77 |
| <b>Figura 82:</b> Superficie de los orbitales moleculares de frontera ( $\beta$ ) HOMO y LUMO calculada para $\text{Sm}(\text{acac})_3$ .....                  | 77 |
| <b>Figura 83:</b> Espectro infrarrojo calculado para el tris-(acetilacetato)cromo(III).....  | 80 |
| <b>Figura 84:</b> Espectro infrarrojo calculado para el bis-(acetilacetato)hierro(II).....   | 80 |
| <b>Figura 85:</b> Espectro infrarrojo calculado para el tris-(acetilacetato)hierro(III).....   | 80 |
| <b>Figura 86:</b> Espectro infrarrojo calculado para el bis-(acetilacetato)cobalto(II).....  | 80 |
| <b>Figura 87:</b> Espectro infrarrojo calculado para el tris-(acetilacetato)cobalto(III).....  | 81 |
| <b>Figura 88:</b> Espectro infrarrojo calculado para el bis-(acetilacetato)níquel(II).....   | 81 |
| <b>Figura 89:</b> Espectro infrarrojo calculado para el bis-(acetilacetato)cobre(II).....  | 81 |
| <b>Figura 90:</b> Espectro infrarrojo calculado para el tris-(acetilacetato)samarium(III).....   | 81 |
| <b>Figura 91:</b> Espectro de fotoluminiscencia del tris-(acetilacetato)cromo(III).....  | 82 |
| <b>Figura 92:</b> Espectro de fotoluminiscencia del tris-(acetilacetato)cobalto(III).....  | 83 |
| <b>Figura 93:</b> Espectro de fotoluminiscencia del tris-(acetilacetato)hierro(III).....   | 83 |
| <b>Figura 94:</b> Espectro de fotoluminiscencia del bis-(acetilacetato)hierro(II).....   | 84 |
| <b>Figura 95:</b> Espectro de fotoluminiscencia del bis-(acetilacetato)cobalto(II).....  | 84 |
| <b>Figura 96:</b> Espectro de fotoluminiscencia del bis-(acetilacetato) níquel(II).....  | 85 |
| <b>Figura 97:</b> Espectro de fotoluminiscencia del tris-(acetilacetato)samarium(III).....   | 85 |

## INDICE DE TABLAS

---

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 1:</b> Nombres de la serie de compuestos amoniacales de cobalto designados empíricamente de acuerdo a su color .....   | 2  |
| <b>Tabla 2:</b> Esquemas de hibridación para enlace de las geometrías de coordinación más comunes. ....   | 13 |
| <b>Tabla 3:</b> Ejemplos de la clasificación de los Ácidos y Bases de Lewis según Pearson [44,46].  | 17 |
| <b>Tabla 4:</b> Energías asociadas al movimiento browniano y energías de enlace.....  | 22 |
| <b>Tabla 5:</b> Esquema de las reacciones desarrolladas.....  | 31 |
| <b>Tabla 6:</b> Solventes usados para recristalizar. ....   | 31 |
| <b>Tabla 7:</b> Solventes para la extracción del producto de reacción desde la alúmina básica. ....   | 32 |
| <b>Tabla 8.</b> Ecuaciones para llevar a cabo el cálculo de las medidas de masa y energía en Química verde.....   | 34 |
| <b>Tabla 9:</b> Propiedades y características físicas de los compuestos sintetizados. ....  | 34 |
| <b>Tabla 10:</b> Solubilidad de los compuestos sintetizados. ....   | 35 |
| <b>Tabla 11:</b> Rendimientos obtenidos en las condiciones óptimas de irradiación microondas.....   | 42 |
| <b>Tabla 12:</b> Rendimientos obtenidos en las condiciones óptimas de molienda mecánica.....  | 42 |
| <b>Tabla 13:</b> Criterios y puntuaciones asignados para construir la Estrella verde (EV). ....   | 43 |
| <b>Tabla 14:</b> Medidas de masa y energía relativa a los protocolos propuestos para la síntesis de los acetilacetatos en estudio, promovida por irradiación microondas por reacción directa de los reactivos. .... | 45 |
| <b>Tabla 15:</b> Medidas de masa y energía relativa a los protocolos propuestos para la síntesis de los acetilacetatos en estudio, promovida por irradiación microondas usando alúmina básica como soporte. ....    | 45 |
| <b>Tabla 16:</b> Medidas de masa y energía relativa a los protocolos propuestos para la síntesis de los acetilacetatos en estudio, por vía mecanoquímica.....   | 45 |
| <b>Tabla 17:</b> Bandas de absorción electrónica de los acetilacetatos de metales de transición en estudio. ....  | 60 |
| <b>Tabla 18:</b> Asignación de las bandas y frecuencias observadas en los espectros IR obtenidos para la serie de acetilacetatos metálicos preparados. ....   | 65 |
| <b>Tabla 19:</b> Propiedades calculadas para la serie de acetilacetatos metálicos en estudio, con el método semi-empírico PM7. ....   | 68 |
| <b>Tabla 20:</b> Electronegatividad absoluta ( $X_{abs}$ ), dureza absoluta ( $\eta$ ), índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) y dureza global ( $S$ ) de la serie de acetilacetatos en estudio.....               | 73 |
| <b>Tabla 21:</b> Asignación de las principales bandas y frecuencias correspondientes, observadas en los espectros IR calculados para la serie de acetilacetatos metálicos en estudio.....                           | 79 |
| <b>Tabla 22:</b> Bandas de absorción de fotoluminescencia de los acetilacetatos de metales de transición en estudio.....  | 84 |

## RESUMEN

---

Se plantearon métodos simples y eficientes para la síntesis de complejos tipo  $M(\text{acac})_3$  y  $M(\text{acac})_2$ , con  $M = \text{Cr(III)}, \text{Mn(III)}, \text{Fe(II)}, \text{Fe(III)}, \text{Co(II)}, \text{Co(III)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$  y  $\text{Sm(III)}$  y  $\text{acac} =$  acetilacetato, utilizando criterios de la Química verde y condiciones de reacción moderadas, con tiempos cortos ( $< 10$  min), utilizando mecanoquímica (molienda) o microondas (reacción directa de los reactivos y por la reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica). Las metodologías de síntesis utilizadas se evaluaron según el método de Ribeiro et al., a fin de determinar el grado en que los mismos se ajustan a los principios de la Química verde, encontrando altos índices de porcentaje de área verde en las “estrellas verdes” construidas, con porcentajes de rendimiento que oscilan entre 18 % – 98 % (Utilización Atómica 13 - 74% y Factor Ambiental 0,7 - 7,5). Los compuestos fueron caracterizados mediante punto de fusión, espectroscopia de absorción electrónica (UV/Vis) y espectroscopia vibracional infrarroja (FTIR). Adicionalmente, fueron estudiados los espectros fotoluminiscentes de los compuestos sintetizados, excitando con radiación de una longitud de onda de 445 nm (azul) y 532 nm (verde). En todos los casos, se observaron bandas de baja intensidad, asociadas a las transiciones electrónicas de los iones divalentes y trivalentes, encontrando mayor fotoluminiscencia en los complejos  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  y  $\text{Sm}(\text{acac})_3$ . El modelaje computacional de los compuestos, empleando el método semiempírico PM7 y la interfaz MOPAC'12, permitió obtener las entalpías de formación, estructuras de mínima energía e indicadores globales de la reactividad, tales como: electronegatividad absoluta ( $X_{abs}$ ), dureza absoluta ( $\eta$ ), índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) y suavidad global ( $S$ ). Los resultados indican que  $\text{Sm}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  y  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  son los complejos más suaves dentro de la serie en estudio, lo que se traduce en una mayor reactividad. Igualmente, se obtuvieron las superficies HOMO y LUMO de cada compuesto con las cuales fue posible verificar la asignación de las transiciones electrónicas y los parámetros de la fotoluminiscencia.

**Palabras clave:** acetilacetatos, química verde, síntesis microondas, síntesis mecanoquímica, fotoluminiscencia, química computacional.

**ABSTRACT**

---

Simple and more efficient methods have been used for the synthesis of complexes type  $M(\text{acac})_3$  and  $M(\text{acac})_2$ , with  $M = \text{Cr (III), Mn (III), Fe (II), Fe (III), Co (II), Co (III), Ni (II), Cu (II)}$  and  $\text{Sm (III)}$  and  $\text{acac} = \text{acetylacetonate}$ , using green chemistry criteria's. Reactions were developed using mechanochemical (milling) or microwaves (direct reaction of the reactants or reagents supported on basic alumina), that involves moderate conditions and shorter reaction times to 10 min, with yields between 18 % and 98 % (atomic use: 13 % - 74 % and environmental factor: 0.7 to 7.5). The global greenness of the synthesis methodologies used was evaluated using Ribeiro et al.'s method, finding high levels on percentage of green area in the "green stars" graphic. The compounds were characterized by melting point, spectroscopy electronic absorption (UV/Vis) and infrared vibrational spectroscopy (FTIR). Additionally, the photoluminescent spectra of the synthesized compounds were studied by exciting radiation of wavelength 445 nm (blue) and 532 nm (green). In all cases, low intensity bands, associated with electronic transitions of divalent and trivalent ions, finding higher photoluminescence in complex  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  and  $\text{Sm}(\text{acac})_3$ . The computational modeling using the semi-empirical method PM7 and MOPAC'12 interface, suggested the enthalpies of formation, minimum energy structures, the HOMO and LUMO surfaces in the compounds, and global indicators of reactivity: absolute electronegativity ( $X_{\text{abs}}$ ), total hardness ( $\eta$ ), index electrophilicity ( $\omega$ ) and global smoothness (S). The results predict that  $\text{Sm}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  and  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  are the softest in the series under study complex, which results in increased reactivity.

**Keywords:** acetylacetonates, green chemistry, microwave synthesis, mechanochemical synthesis, photoluminescence.

## Agradecimientos

---

A la Universidad de Los Andes, institución responsable de mi formación académica y científica.

A mi tutor el Dr. Ricardo R. Contreras, por su constante apoyo en el desarrollo del proyecto de trabajo especial de grado y por todas sus valiosas enseñanzas.

A mi cotutor el M.Sc. Fernando Bellandi, por su apoyo en el desarrollo de este proyecto de investigación.

Al Dr. S. Adán López, por su importante colaboración para el desarrollo de alguna parte del proyecto en el Laboratorio de Física Aplicada.

Al Laboratorio de Organometálicos de la Universidad de Los Andes, al profesor Eduardo Cardozo, por su valiosa colaboración en el desarrollo del proyecto.

Al Prof. Jesus Contreras y Prof. Freddy Ampueda, del Departamento de Química ULA, por su apoyo a la revisión de este trabajo especial de grado.

Al Laboratorio de Docencia de Química Inorgánica y al Laboratorio de Cinética y Catálisis por su ayuda en la caracterización de los compuestos evaluados.

## INTRODUCCIÓN

---

La química de coordinación y la organometálica, son áreas de importante desarrollo en el ámbito de la química inorgánica, tomando en cuenta en número de aplicaciones que tienen los compuestos complejos que van desde la química industrial y farmacéutica, pasando por el área de la electroquímica, la catálisis (homogénea y heterogénea), la industria petroquímica o metalurgia, entre otras. Adicionalmente, los últimos dos lustros marcan un campo de acción para la química de los compuestos de coordinación y organometálicos, la nanoquímica, un área de la química que se ha dado por definir como:

Con el neologismo “nanoquímica” se quiere hacer referencia a la síntesis, caracterización, estudio de las reacciones químicas y las propiedades fisicoquímicas de sistemas moleculares que desarrollan, a través de fenómenos como el autoensamblaje, características especiales aplicables en áreas que van desde la biomedicina, pasando por la catálisis hasta llegar a la industria [1].

Los compuestos complejos y organometálicos derivados de los  $\beta$ -dicetonatos con metales de transición se conocen desde mediados del siglo XX. Las  $\beta$ -dicetonas, como ligandos, son una familia de compuestos funcionales con excelentes propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas que pueden formar compuestos de coordinación que heredan estas propiedades [2]. Estos complejos de metales de transición han sido objeto de varios estudios diferentes que van desde el punto un vista sintético, cinético y termodinámico, hasta temas estructurales relacionados con sus aplicaciones catalíticas y en el ámbito de la ciencia de materiales.

Se han reportado complejos de metales de transición con  $\beta$ -dicetonas de la mayoría de los metales en la tabla periódica. Acetilacetonatos de metales se utilizan como catalizadores en distintas transformaciones químicas [3]. Actualmente, complejos que contienen el ligando 2,4-pentanedionato (acetilacetonato), han sido objeto de una amplia investigación como materiales luminiscentes, debido a la facilidad para su preparación, alta estabilidad y baja volatilidad en comparación con otros complejos quelatos [4].

En el presente trabajo de investigación se plantea sintetizar y caracterizar complejos de Cr(III), Mn(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II) y Cu(II) con el ligando acetilacetonato (acac), preparados bajo novedosos métodos enmarcados en el ámbito de la química verde.

## MARCO TEÓRICO

---

### La Química de coordinación

#### Reseña histórica

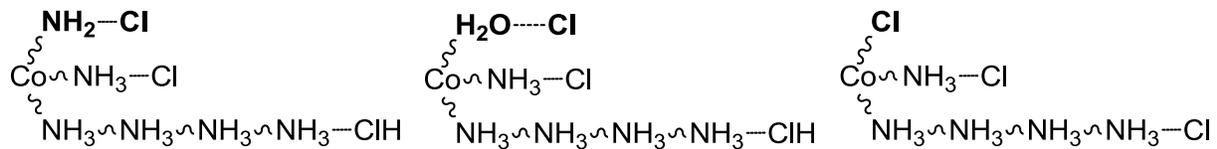
Incluso desde antes de la introducción de la tabla periódica, los químicos estaban fascinados con una serie de compuestos muy llamativos, especialmente por sus colores, que recibían el nombre de "complejos", para diferenciarlos de los compuestos simples, pues era difícil encontrarles una estructura valedera que pudiera explicar sus propiedades [5].

Resulta difícil establecer el origen de esta parte de la química con certeza, ya que puede remontarse a la descripción que, en 1597, hizo Libavius de la formación en disolución acuosa de la especie azul que hoy se representa como  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Posteriormente, en 1704, Diesbach preparó accidentalmente el azul de Prusia, cuya fórmula aceptada hoy es  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [6]. Sin embargo, frecuentemente, se atribuye el primer compuesto de coordinación reportado a Tassart, quien en 1798, observó la formación de un color caoba parduzco al combinar amoníaco con un mineral de cobalto [7]. Seguidamente se prepararon muchos compuestos amoniacaes análogos de cobalto (ver tabla 1) que presentaron colores distintos pero estequiometría constante, sin embargo, su estructura era incierta, dando lugar a numerosos intentos para desarrollar una base teórica que justificara estas observaciones.

**Tabla 1:** Nombres de la serie de compuestos amoniacaes de cobalto designados empíricamente de acuerdo a su color. [8]

| Complejo  | Color    | Nombre                    | Formulación actual  |
|---|----------|---------------------------|---|
| $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$                          | Amarillo | Cloruro luteocobáltico    | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$                         |
| $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$                          | Púrpura  | Cloruro purpureocobáltico | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$                |
| $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$                          | Verde    | Cloruro praseocobáltico   | <i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ |
| $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$                          | Violeta  | Cloruro violeocobáltico   | <i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$   |
| $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Rojo     | Cloruro roseocobáltico    | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$       |

Aprovechando el éxito de las propuestas realizadas por los químicos orgánicos, que lograron describir las unidades estructurales y las valencias atómicas fijas de los compuestos del carbono, Blomstrand y Jørgensen extrapolaron estos conceptos a la serie de los compuestos amoniacaes que se formaban con el cobalto y en 1869 postularon la primera teoría para explicar las distintas observaciones. La "Teoría de la Concatenación" se basaba en asignar la valencia fija del cobalto: (III), de manera que se mantuviera fija e igual al número de moléculas de amoníaco que se le enlazaban (3 en el caso de los compuestos de fórmula  $\text{CoCl}_3 \cdot n\text{NH}_3$ , donde  $n=3-6$ ). Pero esta teoría no lograba explicar la diversidad de esta serie de compuestos y predecía algunos otros que nunca se lograron sintetizar [5,7].



**Figura 1:** Representación de los cloruros amoniacales de cobalto, propuesta por Blomstrand y Jørgensen.

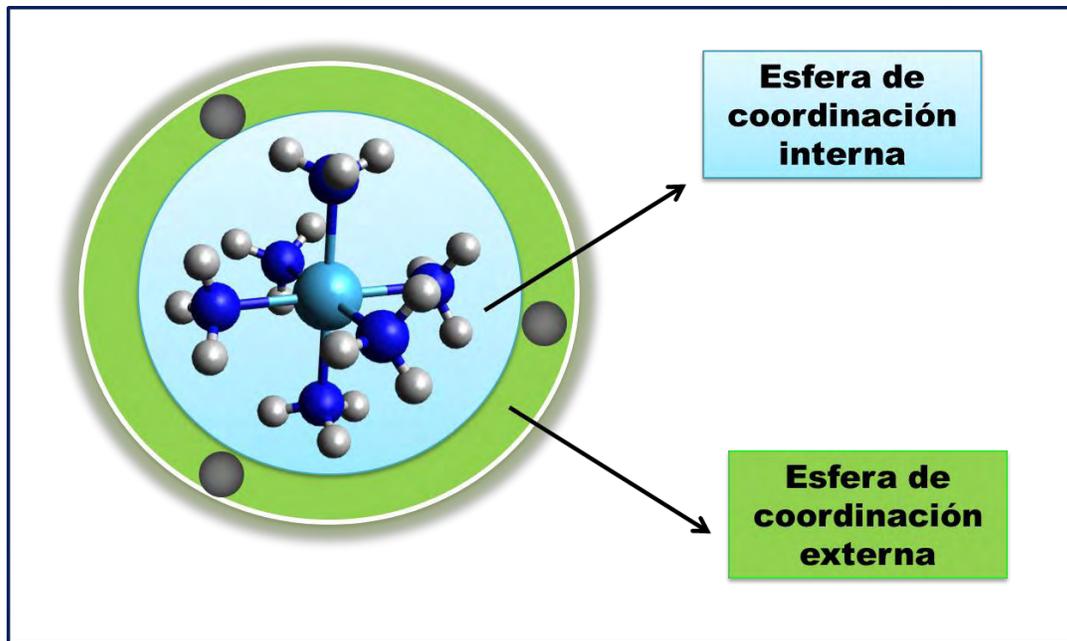
No fue sino hasta 1892 cuando el químico suizo Alfred Werner (Fig. 2) formuló una primera teoría sobre los compuestos complejos: la Teoría de la coordinación –por la cual le fue otorgado el Premio Nobel en 1913 [9]–, utilizando como base los estudios que se habían desarrollado sobre compuestos amoniacales de cobalto de otros metales de transición como el cromo y platino.



**Figura 2:** Alfred Werner (1866–1919), premio Nobel de Química 1913

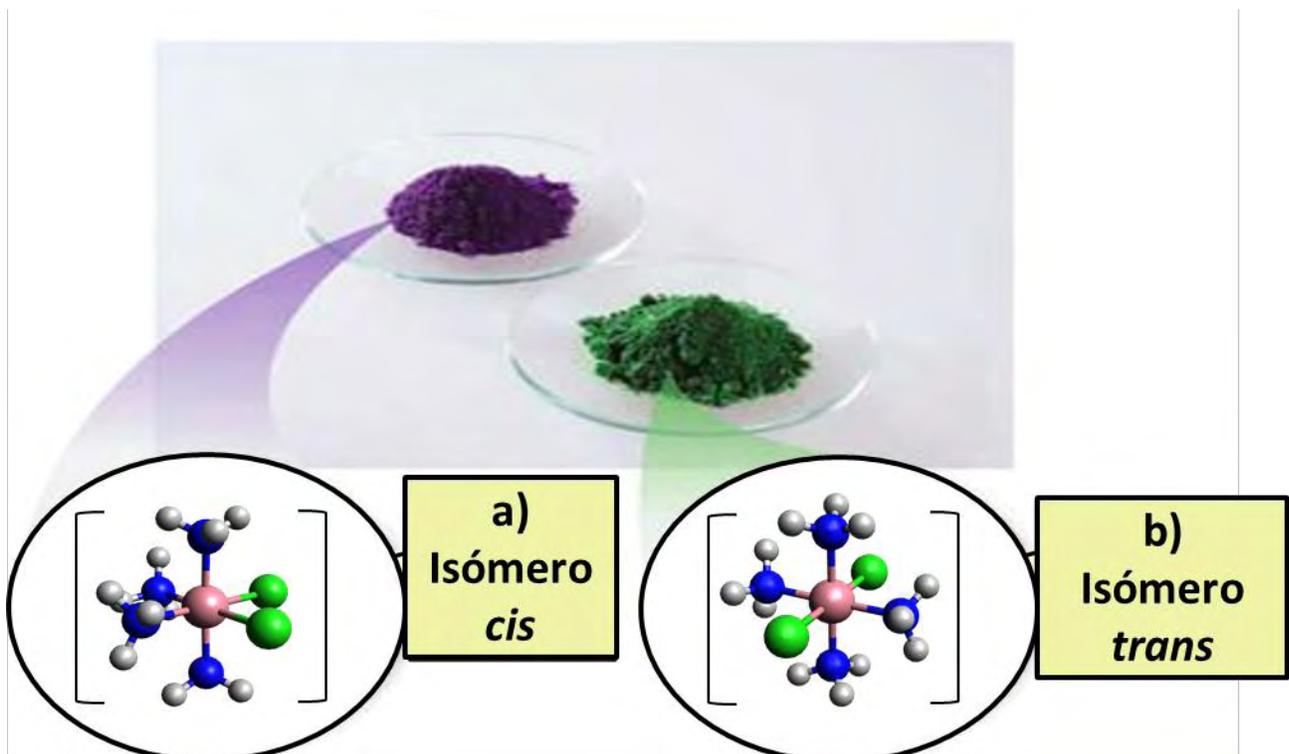
De forma general, Werner estableció que la mayoría de los metales de transición tenían dos formas de enlazarse: la primera la llamó “valencia primaria”, basada en el número de electrones que el átomo pierde para formar el ion metálico, lo que hoy conocemos como número de oxidación (en el caso del cobalto es 3+), y una “valencia secundaria” que llamó “número de coordinación”, correspondiente al número de átomos o moléculas enlazados directamente al metal, que para el cobalto en estos compuestos es seis [10]. Adicionalmente, propuso que el átomo metálico estaba rodeado por las moléculas de amoníaco y cloruro, satisfaciendo sus dos valencias. Un tercer postulado de su teoría predice que el número de coordinación es responsable de las geometrías que adoptan los compuestos de coordinación en el espacio [11].

Sobre estas definiciones logró justificar la unión de algunos ligandos neutros al metal y correlacionó el número de coordinación con la geometría de la especie. Así mismo, planteó la existencia de una primera esfera de coordinación conocida como “esfera interna”, en cuyo centro se sitúa el átomo metálico interactuando con los átomos ligantes que se le unen directamente, mientras que los contraiones, responsables de que se alcance la electroneutralidad, constituían una segunda esfera de coordinación o “esfera externa”.



**Figura 3:** Representación de la primera y segunda esfera de coordinación.

En este sentido, como producto de su investigación con la serie de compuestos amoniacales de cobalto(III), se adoptó una manera de representar los compuestos de coordinación:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , entre otros, quedando encerrados entre corchetes el metal y los ligandos que constituyen la esfera interna, y fuera de ellos los contraiones pertenecientes a la esfera externa [12].



**Figura 4:** Dos de los isómeros de los cloruros amoniacales de fórmula  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ , estudiados por Werner: a) cloruro de *cis*-tetraaminodichlorocobalto(III); b) cloruro de *trans*-tetraaminodichlorocobalto(III).

Este nuevo paradigma en la química inorgánica, fundó las bases para una nueva área conocida como Química de coordinación, respondiendo satisfactoriamente las preguntas entorno a la existencia de compuestos complejos con igual fórmula química que presentan distintos colores, es decir, isómeros (Fig. 4). La teoría fue corroborada más tarde, con el uso de numerosos métodos experimentales, como algunas técnicas espectroscópicas, eléctricas, magnéticas, térmicas y de difracción, encontrando que muchos de los complejos poseían la estructura y geometría predicha por Werner, con lo que fue bien recibido por la comunidad científica [13].

Con estos avances teóricos bastante separados en el tiempo, se da lugar a la química de coordinación como un área dentro de la química inorgánica, complementándose con los avances de Lewis sobre el enlace químico y el planteamiento de la Teoría del Campo Cristalino desarrollada por Bethe y Van Vleck. Desde entonces, la química de coordinación se centra en el estudio de las estructuras, propiedades, comportamiento y reacciones de una amplia gama de compuestos constituidos por un ion metálico central, unido a una matriz circundante de átomos, moléculas o iones, denominados ligandos, que le rodean [14]. En este sentido, los ligandos se comportan como una base de Lewis donando al menos un par de electrones al metal, que actúa como un ácido de Lewis aceptándolos, por este motivo, el producto que se forma es conocido como aducto de Lewis o “compuesto de coordinación”.

(a)



(b)



**Figura 5:** (a) John Hasbrouck van Vleck (1899–1980). (b) Hans Bethe (1906–2005).

### Aplicación de los compuestos de coordinación

La necesidad de hallar nuevos materiales con propiedades especiales ha dirigido parte de su atención sobre los elementos de transición. La variedad de iones metálicos del bloque *d* (grupos 3 al 11 de la Tabla Periódica), sus correspondientes compuestos de coordinación y el comportamiento fisicoquímico han sido muy estudiados, lo que le ha conferido aplicaciones importantes en diversos campos. En la vida diaria por ejemplo, la variedad de colores que presentan estos compuestos ha permitido su uso como componentes de pigmentos, tintas, pinturas y colorantes. Así, se conocen compuestos como el azul de Prusia, empleado para recubrir objetos metálicos, como los avisos de carretera. El óxido de cromo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , de color verde y el óxido férrico,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , son empleados en pinturas arquitectónicas y en fuegos artificiales. A pesar de ser un agente cancerígeno, no se le ha encontrado un sustituto eficaz

como pintura para las líneas amarillas indicadoras en las carreteras, al amarillo de plomo,  $\text{PbCrO}_4$  [15]. En la industria de los alimentos, tanto el gluconato ferroso como el lactato ferroso, se usan para colorear aceitunas negras, formando un complejo entre el hierro y los fenoles de las aceitunas, que logra una mayor solubilidad y, por tanto, mejor difusión del pigmento dentro del fruto [16].

En la química industrial, se les ha encontrado una gran variedad de funciones en el área de la catálisis (homogénea, heterogénea y bifásica), en reacciones de gran importancia entre las que cabe destacar las reacciones de polimerización, hidrogenación, carbonilación, isomerización, dismutación, oxidación, ciclooligomerización e hidroformilación [17-19]. Son frecuentes los catalizadores de Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir y Pt [20,21].

En química analítica: se emplean compuestos de coordinación en la separación de ciertos iones metálicos. La dimetilglioxima, por ejemplo, se emplea para la determinación de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Pd}^{2+}$ , ya que forma complejos insolubles con estos metales, de color rojo ladrillo y amarillo brillante, respectivamente [22].

En la biología, es conocido que en los procesos bioquímicos intervienen numerosas especies complejas en las que los ligandos son biomoléculas esenciales para la vida, tales como las porfirinas, que dan lugar a complejos con hierro(II) (hemoglobina, peroxidasa), con magnesio(II) (clorofila), otros. Algunos iones metálicos pueden interactuar con las proteínas para mantener o modificar las estructuras secundaria, terciaria y cuaternaria y ocupar posiciones específicas en la metaloenzimas [23].

En la medicina, la utilización terapéutica de diferentes ligandos en los casos de envenenamiento por metales pesados, con los que forman complejos estables, solubles y no tóxicos, ha dado lugar a la quelatoterapia, donde el *dimercaprol*® (2,3-Dimercaptopropano), es usado para tratar casos de envenenamiento con plomo y mercurio [24]. Adicionalmente, la evidencia de que un gran número de compuestos presenta actividad antimicrobiana y antitumoral, ha conducido a un gran desarrollo en el estudio de estos compuestos, por lo que se ha visto aumentar la cantidad de medicamentos con productos de origen inorgánico, y con sustancias susceptibles de actuar con ligandos interactuando de forma muy específica con sistemas inorgánicos causantes de variados desordenes fisiológicos. El descubrimiento fortuito de la capacidad de inhibir la división, pero no el crecimiento celular, del cis-diaminodicloroplatino(II) sugirió que compuestos similares podían tener propiedades antitumorales e impulsó, de forma vertiginosa, la búsqueda de otros complejos de “segunda generación”, con menores efectos secundarios y no sólo de platino, sino de otros metales que presentaran este tipo de comportamiento [25]. También se han utilizado compuestos de oro(I) en los tratamientos de la tuberculosis y de la artritis; y algunos complejos de cobre(II) han sido ampliamente estudiados como fármacos antiinflamatorios [26].

En radiofarmacia la química de coordinación juega un papel importante en el aislamiento y utilización de radionúclidos metálicos, donde las aplicaciones actuales están dirigidas a aplicaciones de diagnóstico por imagen y análisis clínico, donde los complejos de  $^{99}\text{Tc}$  y  $^{67}\text{Ga}$  son los más comunes, aunque cada vez están apareciendo nuevos agentes [27].

Entre las aplicaciones tecnológicas destaca su aplicación como materiales electrocromáticos, debido a sus propiedades de oxidoreducción y a su coloración intensa, aprovechándose algunos que presentan la propiedad de cambiar de espectro de absorción y de color al cambiar su estado de oxidación (con la aplicación de una diferencia de potencial externa), por ejemplo la ferroína,  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ , que pierde su color rojo al oxidarse. Así mismo, como materiales electroluminescentes, aprovechando este novedoso sistema de luz asociado al estado sólido de ciertos semiconductores cristalinos que generan energía en forma de luz cuando se les aplica una corriente eléctrica, permitiendo el desarrollo de dispositivos electroluminescentes para la iluminación de paneles de control en aviones y algunos otros tipos de vehículos, la señalización vial, de evacuación y de emergencia [28].

## Los metales de transición como ácidos de Lewis

Un ácido de Lewis es toda aquella especie capaz de aceptar un par de electrones. Normalmente los elementos del bloque *d* se encuentran en sus formas iónicas, es decir, han perdido electrones de la capa de valencia, convirtiéndose en ácidos de Lewis.

Los metales de transición, ubicados en la parte media de la tabla periódica, (Fig. 6), se pueden definir como aquellos elementos que forman por lo menos un ion simple con la capa *d* parcialmente llena. Los metales del grupo 3 muestran una configuración  $d^0$ , en tanto que los del grupo 12 una configuración  $d^{10}$ : un metal  $d^0$  implicaría una capa *d* vacía, mientras que un  $d^{10}$ , una capa *d* completamente llena; a pesar de que no cumplen estrictamente con la definición de metal de transición, estos suelen estudiarse como tales [29]. Las características de las capas *d* incompletas, hacen que estos metales posean diferentes estados de oxidación, así como también interesantes propiedades espectroscópicas y magnéticas [30].

**TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS**  
 © 2012, Ricardo Rafael Contreras. Aprobada por el Departamento de Química, Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes - Venezuela

La imagen muestra una tabla periódica completa con los metales de transición (bloques d y f) resaltados en azul. El elemento Nitrógeno (N) está destacado con un recuadro rojo y se le muestran sus propiedades: número atómico 7, configuración electrónica 1s² 2s² 2p³, electronegatividad (Mulliken) 3.04, símbolo químico N, valencia -3, 2, 3, 4, 5, y masa atómica 14.007. Una leyenda indica: Metales alcalinos (púrpura), Metales alcalinotérreos (verde), Metales de transición (azul), Metales del bloque p (naranja), Metaloides (gris), y No metales (rojo).

**Figura 6:** Tabla periódica de los elementos químicos, resaltando en azul los elementos de transición [31].

En general, los elementos de transición, son más densos y tienen puntos de fusión superiores a los restantes elementos metálicos. Los metales de transición muestran, generalmente, un amplio rango de estados de oxidación, confiriéndole especialmente a los compuestos de bajo estado de oxidación propiedades catalíticas que permiten su uso en síntesis orgánica [32], además la posibilidad de disponer de diversos estados de oxidación los hace muy útiles como agentes reductores y oxidantes.

Los metales de la primera serie de transición (cuarto periodo de la tabla periódica), con configuración de valencia:  $3d^{1-10}, 4s^{0-2}$ , son los más comunes y los que presentan mayor importancia industrial —como el Cr, Fe, Ni, Cu—, además resultan imprescindibles para la vida —como en el caso del V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn—, siendo conocidos como oligoelementos [33,34].

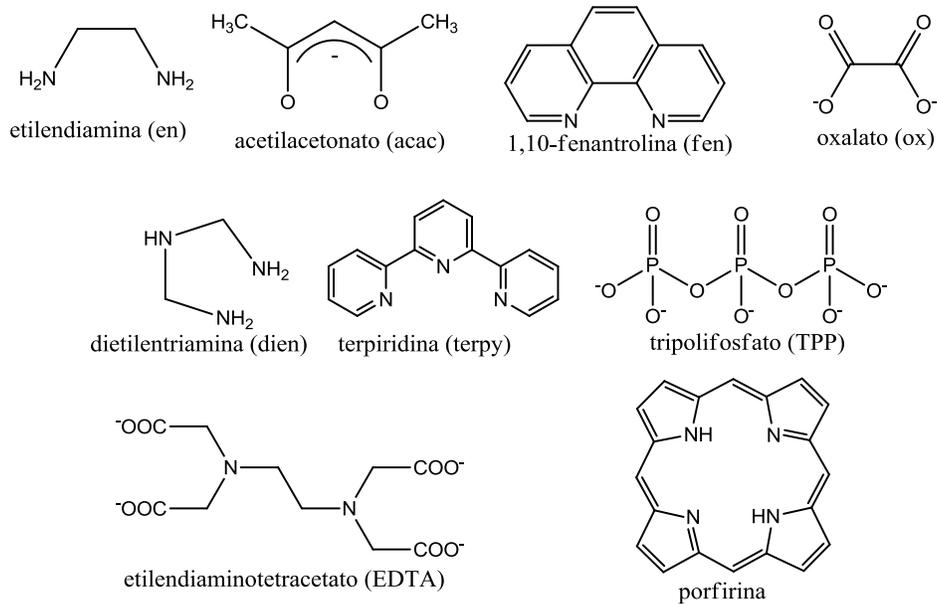
### Los ligandos como bases de Lewis

Se conoce como ligando a cualquier especie iónica o molecular que disponga en su estructura de —al menos— un par de electrones sin compartir, capaces de formar un enlace covalente coordinado o coordinado dativo con un metal de transición [14]. Los ligandos van desde simples átomos (aniones) a moléculas orgánicas que aprovechan la capacidad coordinante de los heteroátomos (C, Si, Ge; N, P, As, Sb, Bi; O, S; F, Cl, Br, I; otros) presentes en las estructuras moleculares y que poseen electrones enlazantes (o de no-enlace) disponibles para formar en enlace covalente coordinado.

De acuerdo al número de átomos donadores que poseen en su estructura, es decir, el número de uniones que pueden establecer con el átomo central, los ligandos se pueden clasificar como: monodentados, bidentados y, en general, polidentados.

Un ligando monodentado solo tiene un único sitio enlazante al átomo metálico (central), comúnmente se trata de aniones o moléculas pequeñas, que poseen un único átomo donador de electrones tales como los halogenuros ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), ligandos como el cianuro ( $CN^-$ ), los alcóxidos ( $RO^-$ ) y, adicionalmente, algunas moléculas neutras como el amoníaco ( $NH_3$ ), el agua ( $H_2O$ ), el monóxido de carbono ( $CO$ ), el tiocianato ( $NCS^-$ ), entre otros.

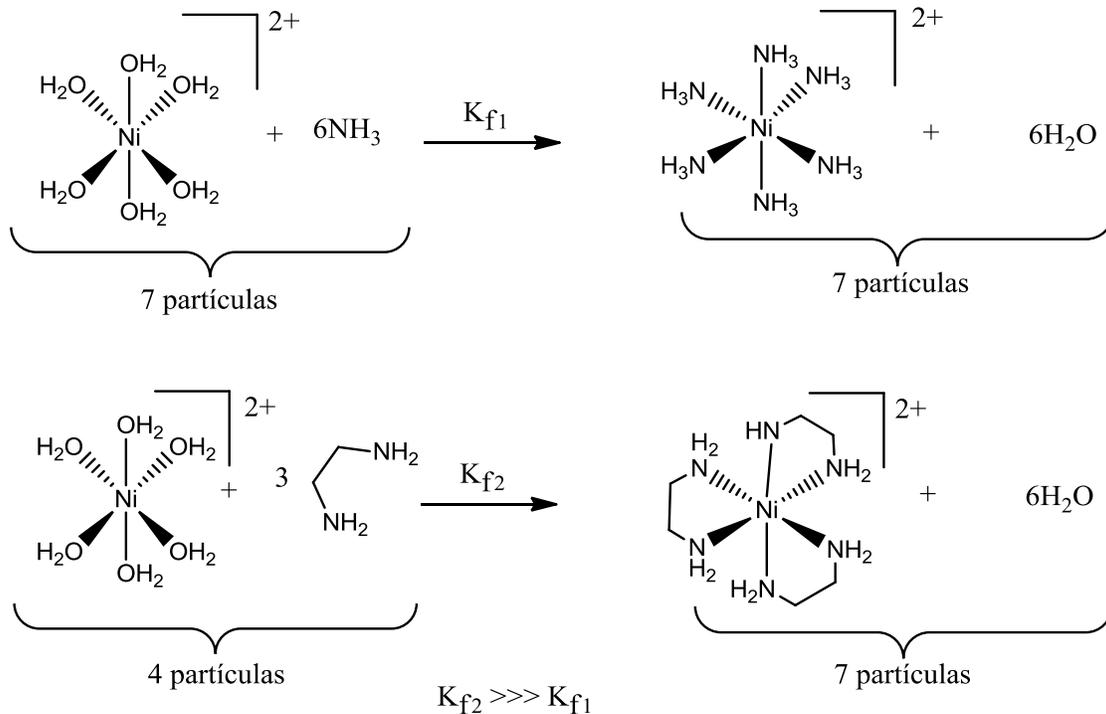
Cuando en la estructura del ligando hay más de un átomo donador, capaz de establecer uniones simultáneas al ión metálico central, nos referimos a ligandos bidentados, tridentados o polidentados (“de muchos dientes”). Se trata de moléculas que poseen en su estructura dos, tres o más átomos capaces de ceder electrones de forma simultánea y ocupar más de una posición en la esfera de coordinación. Adicionalmente, los ligandos que forman anillos con un átomo metálico (Fig. 7) se conocen como agentes quelantes, término que deriva del griego *chele*, que significa “pinza o garra” [5].



**Figura 7:** Algunos agentes quelantes.

Se ha encontrado que los ligandos con dos o más átomos dadores se unen con mayor fuerza a los iones metálicos que los ligandos monodentados, formando especies muy estables. Al coordinarse al menos dos pares de electrones al ion metálico central, se forma un anillo que proporciona una estabilidad elevada en comparación con la estabilidad de un sistema equivalente con ligandos monodentados. Este aumento de estabilidad es llamado “efecto quelato”.

Para entender la magnitud de este efecto consideraremos las reacciones para la formación de los complejos  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  y  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ , a partir del complejo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (Fig. 8). Se ha observado que, aunque el átomo donador en ambos casos es nitrógeno, el  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  tiene una constante de formación  $1 \times 10^8$  veces mayor que la del  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .



**Figura 8:** Ilustración del efecto quelato que se produce con la formación del  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ , a partir del complejo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

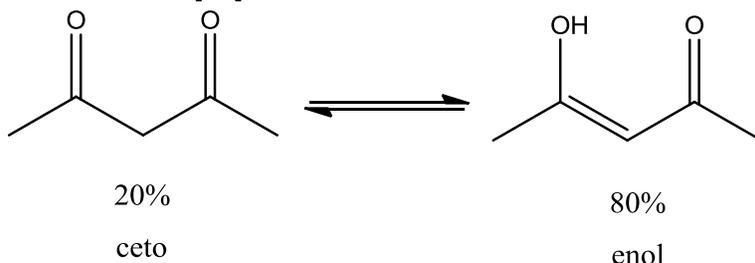
En estos casos, la estabilidad termodinámica es consecuencia de un aumento en la entropía ( $\Delta S^\circ$ ) del sistema, ya que en la formación de un complejo que involucra un quelato, el número de partículas de los productos es mayor al de los reactivos. Y es que, inmediatamente después de que un extremo de una molécula de etilendiamina se ha coordinado al ion metálico, la concentración efectiva del otro grupo  $-\text{NH}_2$  aumenta en la vecindad del ion metálico, incrementando la probabilidad de que el ion metálico se enlace al segundo átomo dador para formar un anillo quelato, en virtud de que el ligando ya se encuentra anclado al átomo metálico. Por tanto, cada molécula de etilendiamina sustituye dos moléculas de agua, lo que se traduce en un aumento en el número total de partículas en el sistema, y por tanto en la entropía del mismo. Sobre la base de la termodinámica,  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_f$ , se observa que, un aumento en la entropía favorece un valor más negativo de la energía libre de Gibbs, que se traduce en una mayor constante de formación, según la ecuación de Arrhenius [35].

### El acetilacetonato como ligando

En la química de coordinación las  $\beta$ -dicetonas constituyen un grupo de proligandos con alta versatilidad, debido a las diversas formas en se pueden coordinar a los metales de transición. De acuerdo a las reglas de ácidos y bases duros y blandos de Pearson, estos proligandos pueden coordinar utilizando los oxígenos, el doble enlace o, inclusive, el carbono- $\beta$ , sitios con basicidad de dura a intermedia, lo cual permite enlazarse a metales de transición en diversos estados de oxidación. Los complejos tipo  $M^{(n+)}(\text{acac})_m$  (donde  $n+$  es el estado de oxidación y  $m$  el número de acetilacetonas coordinadas), han sido objeto de varios estudios diferentes que van desde el punto de vista sintético, cinético y termodinámico, hasta temas estructurales relacionados con sus aplicaciones catalíticas y en el ámbito de la ciencia de materiales.

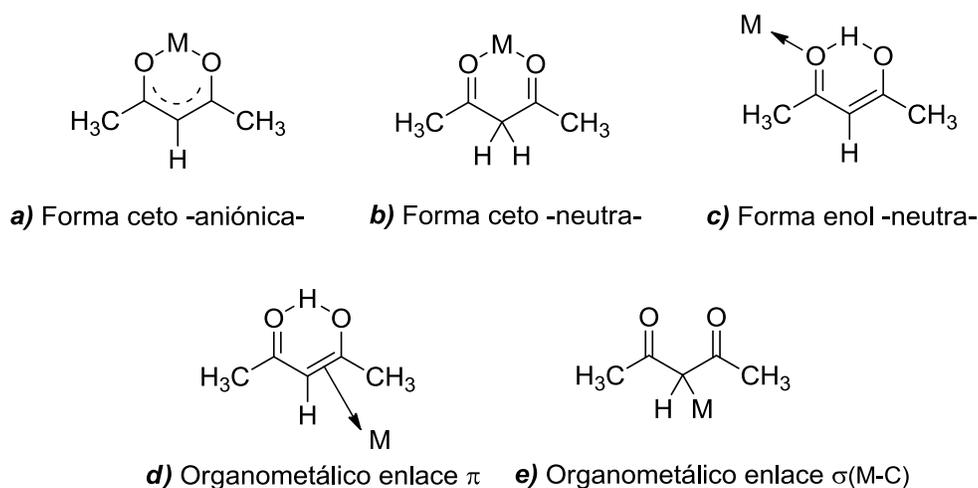
Se han reportado complejos con  $\beta$ -dicetonas de la mayoría de los metales en la tabla periódica. Los compuestos metálicos derivados de  $\beta$ -dicetonatos con metales de transición se usan ampliamente como sintones en la química de coordinación de distintos metales [36].

La presencia de grupos  $\beta$ -carbonilo con al menos un protón en el carbono entre ellos permite que ocurra un tautomerismo ceto-enólico (Fig. 9) y bajo condiciones apropiadas, el protón enólico puede ser intercambiado [37].



**Figura 9:** Tautomerismo ceto-enólico en la acetilacetona.

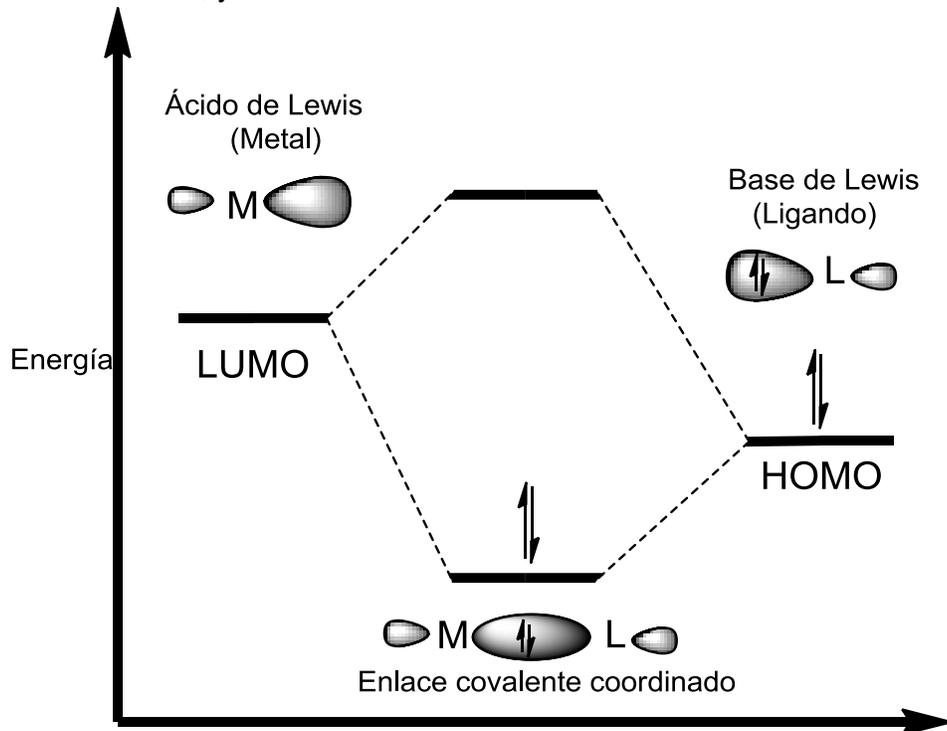
Muchos ligandos poseen una complejidad estructural intrínseca, por lo que pueden ocurrir modos inesperados de coordinación y algunas reacciones pueden seguir rutas no deseadas. El ligando acetilacetona —2,4-pentanediona— puede coordinarse a metales en diferentes formas (Fig.10). En primer lugar, la posibilidad de resonancia forma el anión, con deslocalización de la carga resultante, proporcionando el principal modo de coordinación (Fig. 10a). En esta forma, el anión actúa como un quelato bidentado, formando un anillo de seis miembros "pseudoaromático" con el metal [38]. Por otra parte, el ligando neutro puede actuar de una manera bidentada (Fig. 10b) o en un modo monodentado (Fig. 10c). Alternativamente, pueden también formarse complejos organometálicos enlazados vía  $\pi$  (Fig. 10d), un modo de enlace que prevalece especialmente en compuestos de platino. Por último, este ligando puede dar lugar a compuestos organometálicos por medio de un enlace  $\sigma_{(\text{M-C})}$  (Fig. 10e). Este modo de enlace es conocido para compuestos de Pd(II), Hg(II), y otros metales blandos. Recientemente, otros modos de coordinación, en particular para complejos di- y polinucleares se han reportado [39].



**Figura 10:** Posibles modos de coordinación del ligando acetilacetonato.

## El enlace covalente coordinado. Teorías de enlace

El enlace ligando-metal, representado como:  $M \leftarrow L$ , se conoce como enlace covalente coordinado o enlace dativo, y una vez formado es idéntico al enlace covalente ordinario.



**Figura 11:** Diagrama de Orbitales moleculares para la formación del enlace covalente.

Las primeras ideas para explicar el enlace en los compuestos inorgánicos se atribuye al químico inglés Nevil Sidgwick en 1927, quien amplió el concepto de covalencia y la teoría del octeto de Lewis, al aplicarla a los compuestos de coordinación [40]. De acuerdo al modelo del enlace químico propuesto por Lewis en 1916, el enlace químico entre dos átomos puede producirse al compartir un par de electrones, en los compuestos de coordinación el par de electrones los provee el ligando, que dispone de electrones en su orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y el centro metálico acepta este par de electrones en su orbital vacío de menor energía (LUMO), según se puede apreciar en la Fig. 11. Finalmente, se produce el enlace covalente coordinado por combinación de ambos orbitales, donde el ligando se comporta como una base de Lewis y el metal como un ácido de Lewis, conduciendo esta interacción a la formación del aducto de Lewis [41]. Adicionalmente, Sidgwick introdujo la idea de que los metales de transición formaban compuestos para obtener la configuración electrónica del gas noble de su período,  $ns^2np^6(n-1)d^{10}$ , lo que sirvió de fundamento para la regla de los 18 electrones —regla del número atómico efectivo—, análoga a la regla del octeto aplicada a los elementos representativos.

Esta concepción del enlace en los complejos fue ampliada en 1930 por el químico estadounidense Linus Pauling, quien la desarrolló hasta dar lugar a la “Teoría de enlace-valencia (TEV)” y, para los enlaces metal-ligando, se considera que este enlace se caracteriza por el solapamiento de orbitales atómicos o híbridos de los átomos individuales [35]. Esta teoría propone la mezcla de orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  para generar un conjunto de orbitales híbridos, con

geometrías específicas. Esta teoría predice que aunque los orbitales *d* se encuentran próximos a los de los ligandos, no se limitan a ejercer repulsiones sino que forman enlace covalente; es decir, los electrones dejan de estar en los orbitales de los ligandos y pasan a ser compartidos con los orbitales *d*, parcialmente vacíos. Para ello, sin embargo, los orbitales involucrados deben tener simetría adecuada, con lo que la inspección de los orbitales *d* (Fig. 12) muestra que estos, en general, no la tienen. Pero como los orbitales 4*s*, 4*p* y 3*d* poseen energías parecidas, es posible formar hibridaciones que obtengan la simetría adecuada.

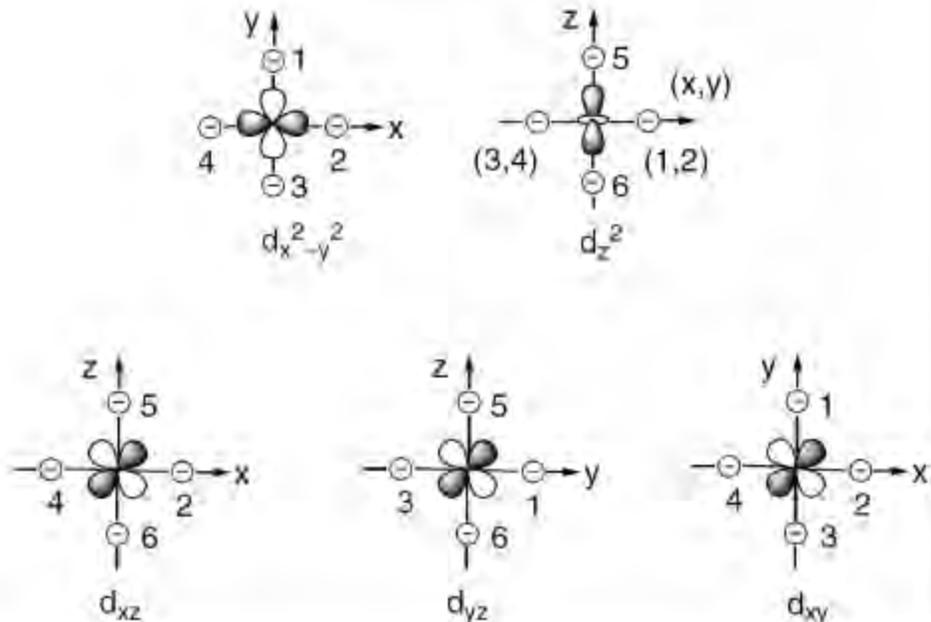


Figura 12: Ubicación de los cinco orbitales *d*.

Así, por ejemplo, para un complejo de estructura octaédrica como los complejos de Werner, la TEV predice el solapamiento entre los orbitales híbridos del metal para generar seis orbitales híbridos tipo  $d^2sp^3$  que apuntan a los vértices de un octaedro.

Tabla 2: Esquemas de hibridación para enlace de las geometrías de coordinación más comunes.

| Número de Coordinación | Disposición de los átomos dadores | Orbitales que se hibridizan                        | Descripción de los orbitales que se hibridizan | Ejemplo                           |
|------------------------|-----------------------------------|--|--|-----------------------------------|
| 2                      | Lineal                            | s, $p_z$   | sp   | $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$    |
| 3                      | Trigonal-plana                    | s, $p_x$ , $p_y$                                   | $sp^2$   | $[\text{HgI}_3]^-$                |
| 4                      | Tetraédrica                       | s, $p_x$ , $p_y$ , $p_z$                           | $sp^3$   | $[\text{FeBr}_4]^{2-}$            |
| 4                      | Plano-cuadrada                    | s, $p_x$ , $p_y$ , $d_{x^2-y^2}$                   | $sp^2d$  | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   |
| 5                      | Bipiramidal trigonal              | s, $p_x$ , $p_y$ , $p_z$ , $d_z^2$                 | $sp^3d$  | $[\text{CuCl}_5]^{3-}$            |
| 5                      | Piramidal de base cuadrada        | s, $p_x$ , $p_y$ , $p_z$ , $d_{x^2-y^2}$           | $sp^3d$  | $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$   |
| 6                      | Octaédrica                        | s, $p_x$ , $p_y$ , $p_z$ , $d_z^2$ , $d_{x^2-y^2}$ | $sp^3d^2$                                      | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ |

A pesar de que en los complejos metálicos se ha observado una gran variedad de números de coordinación y de estructuras, los números de coordinación comunes son cuatro y seis; las estructuras comunes que corresponden a estos números de coordinación son la tetraédrica y la cuadrada plana, y la octaédrica respectivamente.

Por otra parte, la Teoría de orbitales moleculares (TOM) propone la formación de orbitales moleculares a partir de los orbitales atómicos. Bajo este esquema, los electrones se sitúan en orbitales moleculares que ya no están localizados entre el metal y un ligando determinados, por el método CLOA (combinación lineal de orbitales atómicos) se pueden formar doce orbitales moleculares (seis enlazantes y seis antienlazantes) a partir de seis orbitales atómicos del metal y los seis orbitales- $\sigma$  de los ligandos. Luego, doce electrones de los seis ligandos se sitúan en los seis orbitales moleculares enlazantes; las combinaciones lineales de los seis orbitales moleculares enlazantes son las siguientes:

$$\Phi_1 = ad_{z^2} + \sqrt{\frac{1-a^2}{12}} \times [2\sigma_z + 2\bar{\sigma}_z - \sigma_x - \sigma_{\bar{x}} - \sigma_y - \sigma_{\bar{y}}]$$

$$\Phi_2 = ad_{x^2+y^2} + \sqrt{\frac{1-a^2}{4}} \times [\sigma_x + 2\bar{\sigma}_x - \sigma_y - \sigma_{\bar{y}}]$$

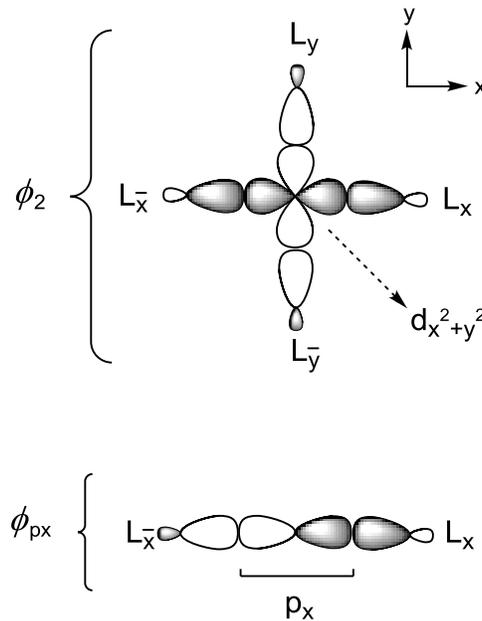
$$\Phi_3 = as + \sqrt{\frac{1-a^2}{6}} \times [\sigma_x + \sigma_{\bar{x}} - \sigma_y - \sigma_{\bar{y}} - \sigma_z - \sigma_{\bar{z}}]$$

$$\Phi_{px} = ap_x + \sqrt{\frac{1-a^2}{2}} \times [\sigma_x - \sigma_{\bar{x}}]$$

$$\Phi_{py} = ap_y + \sqrt{\frac{1-a^2}{2}} \times [\sigma_y - \sigma_{\bar{y}}]$$

En estas ecuaciones  $\sigma_x$  y  $\sigma_{\bar{x}}$  indican los orbitales orbitales- $\sigma$  de los ligandos situados sobre los ejes +x y -x respectivamente, y así sucesivamente, y  $a$  es el coeficiente de combinación o normalización de modo que cuando  $a^2$  es igual a cero, no se produce contribución de los orbitales- $d$  y el enlace es de naturaleza iónica.

Al producirse estas combinaciones lineales según el método CLOA, cada orbital del metal está rodeado y combinado con todos los orbitales de los ligandos con los cuales puede superponerse efectivamente (Fig. 13).



**Figura 13:** Superposición del orbital  $d_{x^2+y^2}$  del metal con orbitales de los ligandos (L).

### Teoría del campo cristalino (TCC)

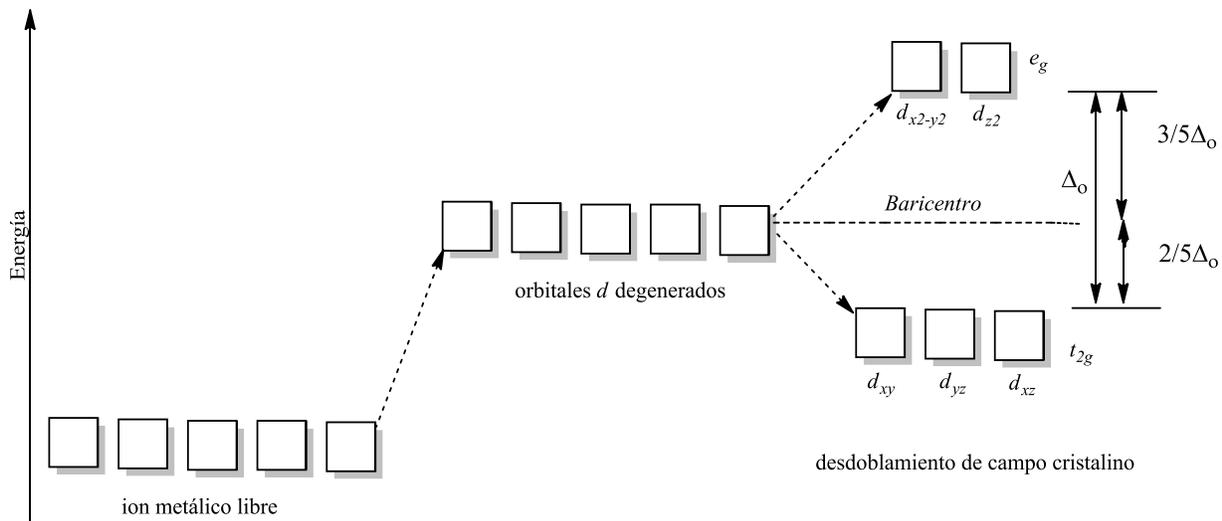
A la par del desarrollo de la TEV, los físicos Hans Bethe y John Hasbrouck van Vleck desarrollaron la Teoría del campo cristalino (TCC), para explicar las propiedades de materiales cristalinos sólidos, como el rubí, la esmeralda y la malaquita [42]. Sin embargo, no fue sino hasta 1950 cuando los químicos inorgánicos comenzaron a adoptar la TCC para explicar algunas propiedades de los compuestos de metales de transición que no podían explicarse recurriendo a la TEV, tales como el color de estos compuestos [43] o sus propiedades magnéticas.

La TCC tiene un carácter esencialmente electrostático. En este sentido, un complejo de coordinación es considerado como una distribución discreta de cargas negativas en la estructura de los ligandos, interactuando repulsivamente con los electrones del catión metálico central. Así mismo, los enlaces metal-ligando se describen como el resultado de la atracción entre los iones metálicos positivos y los ligandos cargados negativamente, o al menos, con el extremo negativo de ligandos altamente polarizados.

Aun cuando en principio se trate al ion metálico como una carga puntual, deben considerarse las interacciones que se establecen entre los ligandos y los orbitales, especialmente los más externos del ion central. Esto puede dar lugar al desdoblamiento energético de los orbitales  $d$ . La magnitud de las interacciones entre los ligandos y esos orbitales dependerá, entre otras causas, de la naturaleza y número de los ligandos y de la disposición relativa —geometría de coordinación— que adopten los orbitales en el espacio.

En un ion metálico gaseoso aislado, los orbitales  $d$  tienen la misma energía —están degenerados—, pero si los ligandos se acercan para formar un campo esféricamente simétrico entorno al ion metálico, la energía de los orbitales aumentará como consecuencia de la

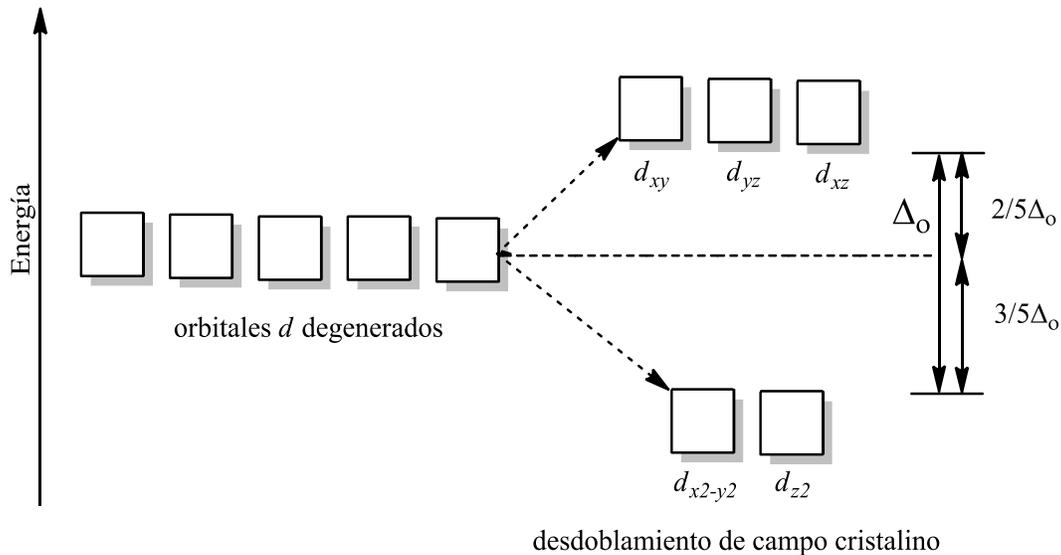
repulsión entre el campo negativo y los electrones descritos por las funciones orbitales respectivas, pero permanecerán aún degeneradas (Fig. 14). Al aproximarse los ligandos, con sus cargas, en una simetría octaédrica, la energía media de los orbitales  $d$  aumenta.



**Figura 14:** Efectos de un campo cristalino octaédrico sobre las energías de los cinco orbitales  $d$ , en un ion de metal de transición.

Cuando los ligandos forman un arreglo octaédrico alrededor del ion metálico, el grado de repulsión experimentado por los cinco orbitales  $d$ , depende de su orientación. Así, al considerar los ligandos acercándose a lo largo de los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ , se observa que, las interacciones repulsivas entre los ligandos y los orbitales ubicados a lo largo de los ejes cartesianos son más intensas que las interacciones con los orbitales que están dirigidos entre los ejes, en consecuencia, los orbitales  $d_z^2$  y  $d_{x^2-y^2}$  están más desestabilizados que los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xz}$ . Como resultado, se produce un desdoblamiento de energía en dos conjuntos de orbitales (Fig. 14): el conjunto de orbitales  $t_{2g}$  que agrupa los tres orbitales  $d$  de menor energía y el conjunto  $e_g$  que agrupa los dos de mayor energía. La diferencia energética entre estos conjuntos de orbitales se designa como  $\Delta_o$ , magnitud que también se conoce como la *energía de desdoblamiento del campo cristalino*.

Por otra parte, cuando hay sólo cuatro ligandos entorno al metal, generalmente encontramos una geometría tetraédrica. En este caso, los ligandos están dirigidos hacia los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , y  $d_{xz}$  y, por tanto, éstos están más desestabilizados que los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_z^2$ . El patrón de desdoblamiento de un ion tetraédrico es totalmente opuesto al de un complejo octaédrico, es decir, la energía de los orbitales del conjunto  $t_{2g}$  aumenta, y la de los orbitales del conjunto  $e_g$  disminuye (Fig. 15). Al parecer, la estructura tetraédrica reduce la magnitud de las interacciones metal-ligando, dando como resultado un valor menor de  $\Delta_t$ , por lo que la mayoría de los complejos tetraédricos son de alto espín. Ésta es una suposición razonable considerando que un complejo tetraédrico tienen un menor número de ligandos.



**Figura 15:** Desdoblamiento del campo cristalino entre orbitales  $d$  en un complejo tetraédrico.

En resumen, en la TCC se considera el desdoblamiento de la energía de los orbitales  $d$  producido por los ligandos para explicar el número de electrones desapareados del ion metálico y, a partir de esto, la estabilidad, coloración, propiedades espectrales y magnéticas de los complejos. Sin embargo, existen unas cuantas excepciones notables que requieren tener en cuenta el carácter covalente, particularmente el enlace- $\pi$ . El nombre de Teoría del campo de ligando (TCL) se utiliza para describir el modelo actual, que es esencialmente el mismo que el de campo cristalino puro, pero teniendo en cuenta el carácter covalente de los enlaces metal-ligando y consideraciones especialmente de tipo estérico y electrónico asociadas a los ligandos y sus orbitales moleculares.

### Teoría de ácidos y bases duros y blandos (HSAB) de Pearson

En 1968 Ralph Pearson estableció un modelo para explicar de manera cualitativa la estabilidad de los compuestos [44], justificando sus mecanismos de reacción, la preferencia de los ligandos a coordinarse con algunos iones metálicos frente a otros, y la mordida preferencial adoptada por los ligandos polidentados.

Pearson clasificó los ácidos y bases como duros y blandos, tomando la teoría de Lewis como punto de partida. El término “blando” lo usó para hacer referencia a todas aquellas especies de mayor volumen y fácilmente polarizables, mientras asignó el término “duro” para aquellas especies pequeñas, muy electronegativas y difícilmente polarizables [45]. Posteriormente se añadió la categoría “intermedia” dentro de esta clasificación (tabla 3).

La regla fundamental de esta Teoría es: “La estabilidad de la especie formada es tanto mayor cuanto más parecidas son las durezas del ácido y la base que la componen”. De acuerdo a esto, las uniones duro/duro o blando/blando están favorecidas energéticamente [46], es decir, los ácidos duros se unen preferencialmente a bases duras, y los ácidos blandos a bases blandas y, adicionalmente, las uniones blando/blando favorecen la formación del enlace covalente, en tanto que la unión duro/duro, favorece el enlace iónico.

**Tabla 3:** Ejemplos de la clasificación de los Ácidos y Bases de Lewis según Pearson [44,46].

|        | Duros   | Intermedios   | Blandos  |
|--------|---|---|--|
| Ácidos | H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ,<br>Mn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , N <sup>3+</sup> ,<br>Gd <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> ,<br>Fe <sup>3+</sup> , BF <sub>3</sub> ,<br>B(OR) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> ,<br>SO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> ,<br>RCO <sup>+</sup> , RPO <sup>2+</sup>                 | Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> ,<br>Ni <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> ,<br>Ru <sup>2+</sup> , Rh <sup>3+</sup> ,<br>Ir <sup>3+</sup> , SO <sub>2</sub> ,<br>B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,<br>R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> | M <sup>0</sup> (átomos<br>metálicos),<br>Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> ,<br>Hg <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> ,<br>Pt <sup>2+</sup> ,               |
| Bases  | H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> ,<br>CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ,<br>CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,<br>PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ,<br>NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> ,<br>ROH, R <sub>2</sub> O, RO <sup>-</sup> . | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ,<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N, N,<br>N <sub>2</sub> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> ,<br>NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | R <sub>2</sub> S, RSH, I <sup>-</sup> ,<br>SCN, PR <sub>3</sub> ,<br>P(RO) <sub>3</sub> ,<br>RNC, CN <sup>-</sup> ,<br>CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |

## Química verde

En 1987, el concepto de desarrollo sostenible apareció en el informe realizado por la exministra noruega Gro Harlem Brundtland para la ONU, entendiéndose así a “un desarrollo que satisfaga las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades” [47]. Posteriormente, en las cumbres de Río de Janeiro sobre Medio Ambiente y Desarrollo (1992), y de Johannesburgo sobre Desarrollo Sostenible (2002), se enfatizó que el desarrollo sostenible tiene como eje central a las personas, enfocado a mejorar la calidad de vida del hombre, condicionado por el resguardo del capital natural que tiene el planeta para el suministro de recursos y servicios que permitan el soporte de la vida. En este sentido, con base una serie de principios propuestos originalmente por Paul Anastas y John Warner [48], surgió un movimiento conocido como “química verde”, que busca la armonía de la ciencia con la naturaleza [49].

De acuerdo a la Agencia de Protección del Medioambiente del gobierno de EEUU (EPA por sus siglas en inglés), la química verde persigue utilizar los procedimientos y las tecnologías tradicionales de la química para prevenir la contaminación y, adicionalmente, busca el diseño de productos químicos y protocolos de síntesis química que sean amigables con el medioambiente, basados en reacciones con sustancias químicas de poca o nula toxicidad, utilizando moderadas condiciones de reacción (temperatura, presión), e incrementando el uso de catalizadores [50].



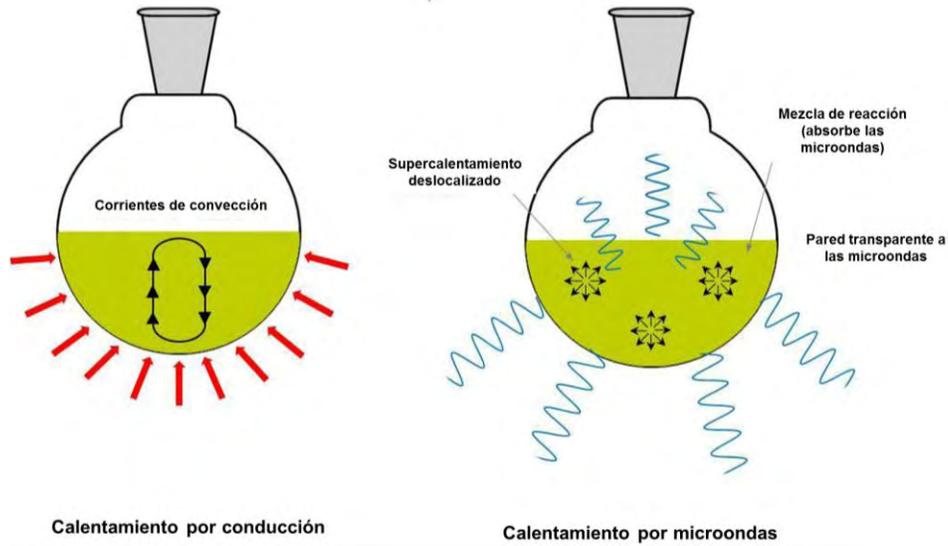
**Figura 16:** Los doce principios de la química verde [51].

## Métodos alternativos de síntesis basados en Química verde

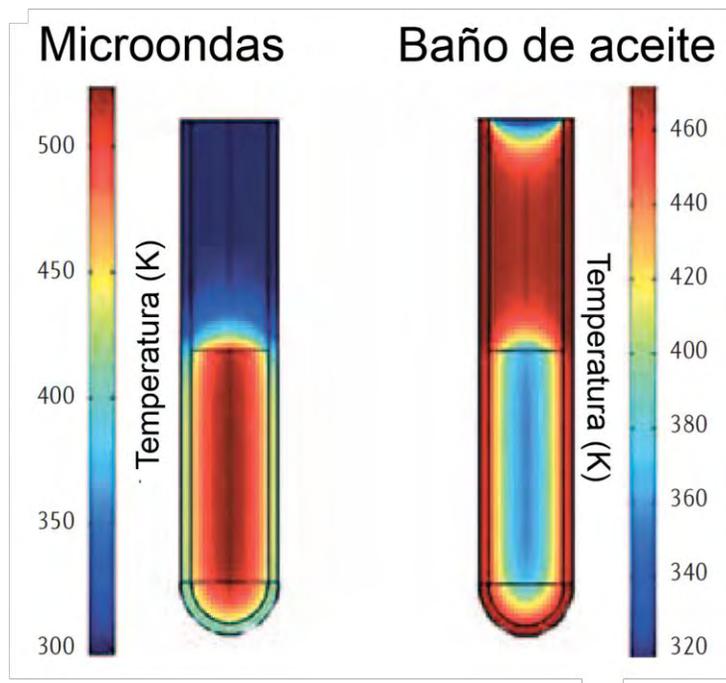
### Síntesis vía microondas

En la década de 1960, se reconoció el potencial de la radiación de microondas para estimular reacciones en cerámica [52]. No fue sino hasta 1986, cuando Richard Gedye et *ál.* describieron, por primera vez, la utilización y ventajas de la radiación de microondas para la síntesis orgánica [53], y desde ese momento una amplia gama de reacciones orgánicas e inorgánicas se han realizado bajo ese método [54-60].

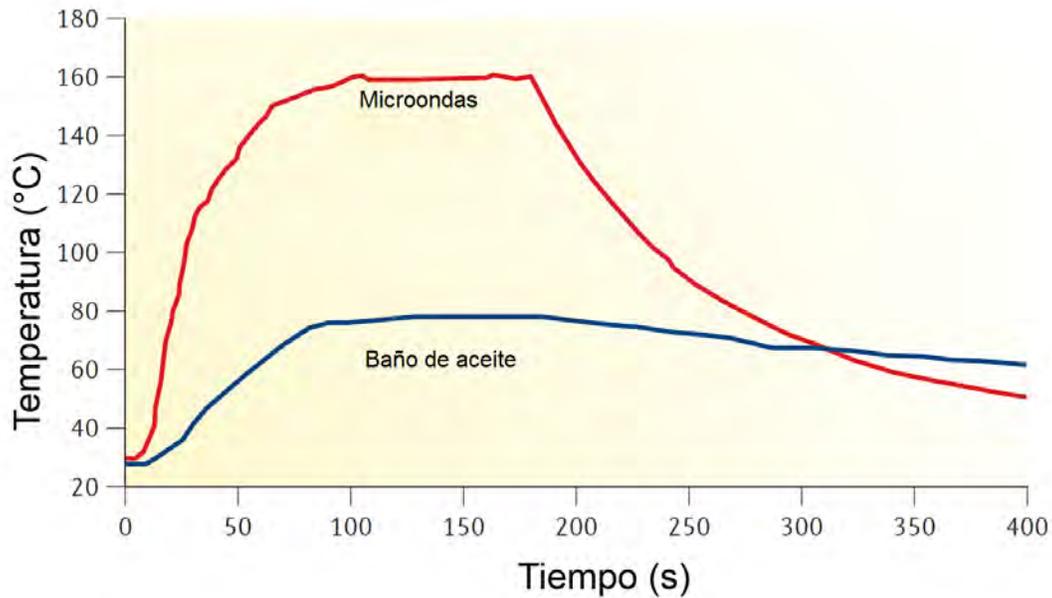
El calentamiento por microondas es completamente distinto al que ocurre en un sistema convencional, donde el calentamiento tiene lugar por conducción, irradiación y convección (Fig. 17). Así mismo, en la síntesis química se recurre al calentamiento convencional usando una fuente externa de calor; un método comparativamente lento e ineficiente para transferir energía a la reacción ya que depende de las corrientes de convección y la conductividad térmica de los diferentes materiales involucrados, lo que provoca que la temperatura del tubo de reacción sea mayor que la de la mezcla de la reacción (Fig. 18, Fig. 19) [57] y donde el gradiente de temperaturas puede conducir a la descomposición de reactivos o productos. En contraste, la irradiación de microondas produce calentamiento interno eficiente que se origina por el acoplamiento de las microondas con las sustancias presentes en la mezcla de reacción. Con ello, la química vía microondas ha resumido reacciones que pueden suceder en días a sólo algunos minutos [60].



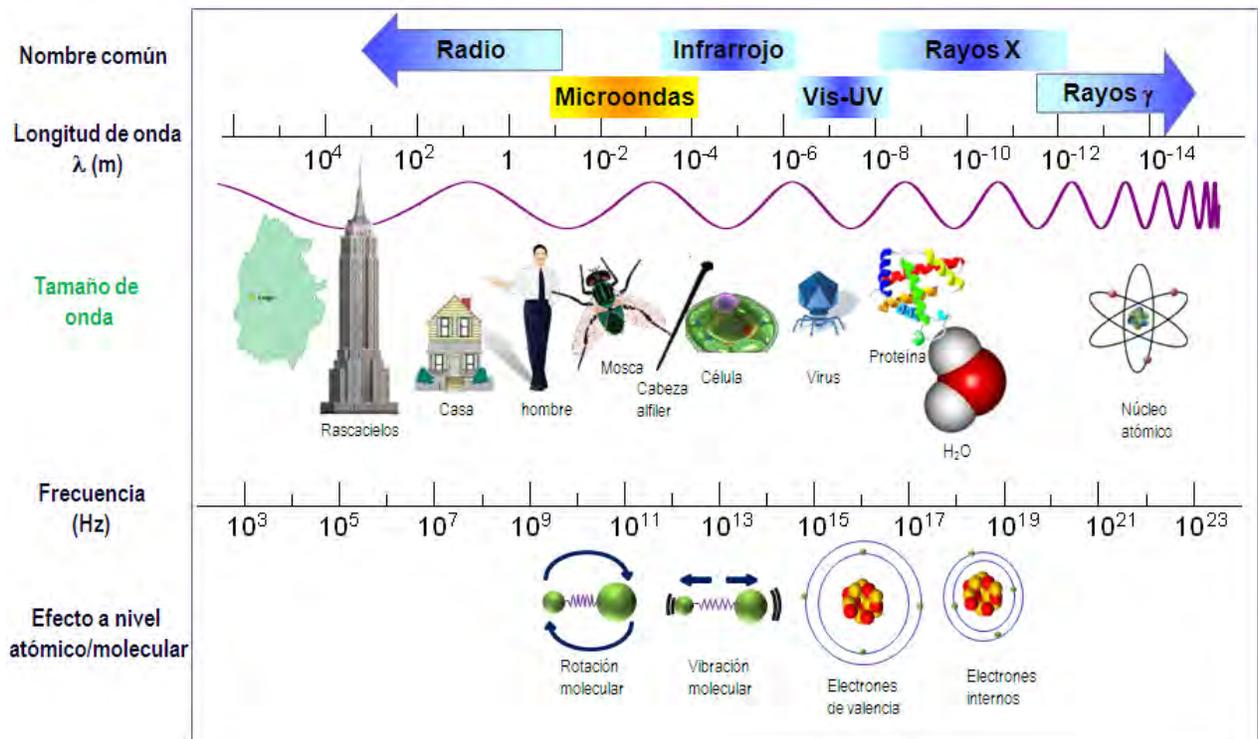
**Figura 17:** Comparación calentamiento convencional con calentamiento usando microondas.



**Figura 18:** Gradientes de temperatura en un tubo de reacción después de un minuto de calefacción por irradiación de microondas (izquierda) en comparación con el tratamiento en un baño de aceite (derecha).



**Figura 19:** Diferencia en los perfiles de temperatura para una muestra de etanol (Punto de Ebullición = 78°C) que se calentó a temperatura establecida máxima de 160 ° C por irradiación de microondas frente al calentamiento en baño de aceite (temperatura de 100 ° C) durante 3 minutos, usando un dispositivo interno de vigilancia de temperatura de fibra óptica.



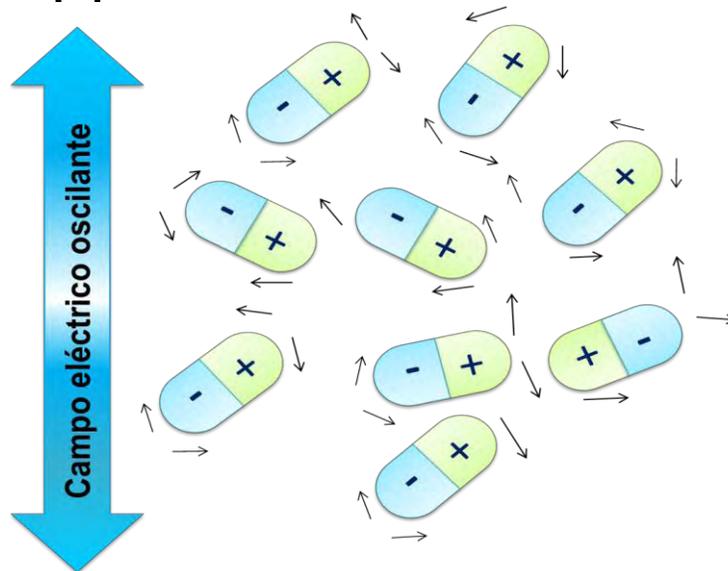
**Figura 20:** Espectro electromagnético.

Las microondas son ondas electromagnéticas con frecuencias entre 0,3 y 30 GHz, lo que corresponde a longitudes de onda de 1 cm a 1 m. Para evitar la interferencia con el radar y las telecomunicaciones, en los hornos microondas domésticos convencionales, los magnetrones, generadores de microondas, operan a una longitud de onda establecida de 12,25 cm que corresponde a una frecuencia de 2,45 GHz, que es la frecuencia de rotacional del enlace O-H en la molécula de agua. En el espectro electromagnético, la región localizada entre la radiación infrarroja y las ondas de radio (Fig. 20): cuya radiación es “no ionizante”, insuficiente incluso en términos de energía para generar movimiento browniano o como para romper enlaces de hidrógeno (tabla 4).

**Tabla 4:** Energías asociadas al movimiento browniano y energías de enlace [61].

|                                 | Microondas      | Movimiento Browniano | Enlace de hidrógeno | Enlaces covalentes          | Enlaces iónicos |
|---------------------------------|-----------------|----------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------|
| Energía (eV)                    | 0,00001 a 0,001 | ~0,017 (200 K)       | ~0,04 a 0,44        | ~4,51 (C-H);<br>~3,82 (C-C) | ~7,6            |
| Energía (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | 0,00096         | 1,64                 | ~3,8 a 42           | ~435 (C-H);<br>368 (C-C)    | ~730            |

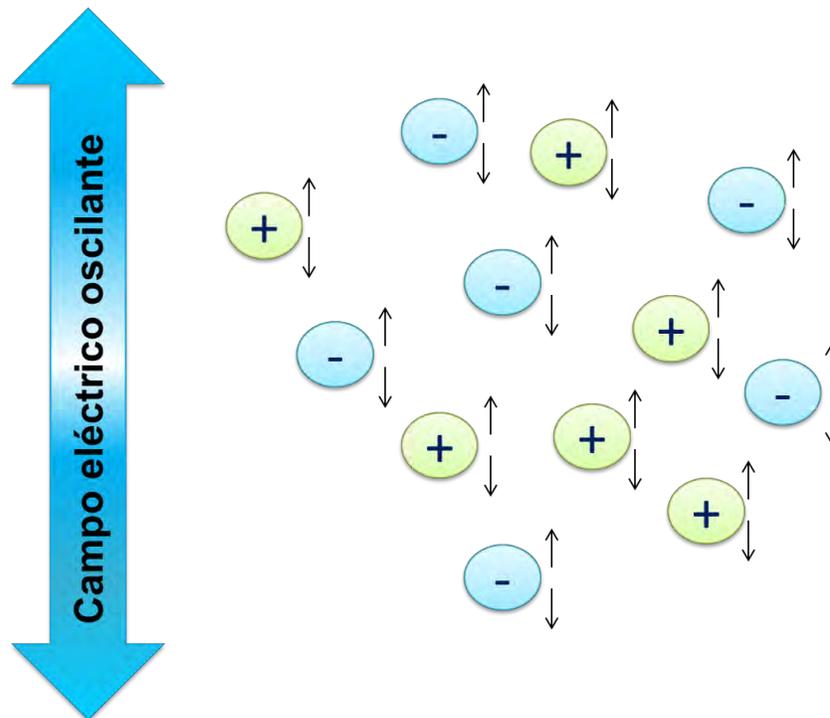
El calentamiento por microondas también se denomina calentamiento dieléctrico. Este fenómeno depende de la capacidad de un material específico (disolvente o reactivo) para absorber energía microonda y convertirla en calor. La componente eléctrica del campo electromagnético provoca el calentamiento por dos mecanismos principales: El primero se denomina polarización dipolar o rotación de dipolo: Esta interacción se relaciona con el alineamiento de las moléculas (dipolos permanentes o inducidos) con el campo electromagnético (Fig. 21). El movimiento rotacional de las moléculas al intentar orientarse con el campo eléctrico oscilante provoca la pérdida de energía en forma de calor, responsable del calentamiento, por fricción y colisión molecular. La habilidad para acoplarse por este mecanismo está relacionada con la polaridad de las moléculas y su habilidad para alinearse con el campo eléctrico [62].



**Figura 21:** Mecanismo de calentamiento con microondas por interacción de dipolos.

El segundo mecanismo se denomina conducción iónica, y tiene lugar si hay iones libres o especies iónicas presentes en la sustancia. Según este mecanismo el calor se genera a través de pérdidas por fricción, que tienen lugar a través de la migración de los iones disueltos cuando se someten a la acción de un campo electromagnético (Fig. 22). Estas pérdidas dependen del tamaño, carga, conductividad de los iones disueltos y de la interacción de estos últimos con el disolvente [63].

El fenómeno de conducción iónica sucede sólo en líquidos iónicos por un efecto similar ejercido sobre las partículas cargadas. Siempre que existan iones disueltos en nuestra reacción, la conducción iónica proveerá el aporte energético mayoritario, y el calentamiento se deberá principalmente a esto.



**Figura 22:** Mecanismo de calentamiento con microondas por conducción iónica.

### Síntesis por vía mecanoquímica

Otro de los métodos para la activación de reacciones químicas bajo los esquemas de la Química verde, se basa en la molienda en el estado sólido de los reactantes. El trabajo pionero de Carey-Lea [64,65] demostró que la energía mecánica, también inducía descomposición y reacciones químicas [66], y que la activación de las especies es generada por fricción a través de procesos de molienda o agitación de los reactivos. Este procedimiento puede ser llevado a cabo por medio de aparatos de molienda o morteros comunes (Fig. 23)



**Figura 23:** Reactores para mecano-síntesis: **a)** Molino de esferas; **b)** Molino de mortero; **c)** Izquierda: Molino planetario de esferas Derecha: Molino planetario para triturar hasta el rango de nanómetros ; **d)** y **e)** Esferas y contenedores; **f)** Morteros y manos.

Durante la molienda mecánica se disminuye el tamaño de partícula y, en consecuencia, se incrementa su energía superficial. Cuando una partícula se fractura, se satura la estructura de defectos cristalinos, donde se espera que las superficies de las nuevas partículas se encuentren en un estado inestable. Tal inestabilidad de las superficies creadas les confiere una alta reactividad. Por ello, cuando las superficies recién creadas, o un volumen enriquecido en defectos cristalinos, son puestos en contacto con otra partícula, se espera que se inicie una reacción química [67]. Se cree que en la zona de contacto de las moléculas, se alcanzan temperaturas de plasma, lo cual implica la activación de alguna o de todas las especies presentes en la mezcla tratada.

En las reacciones exotérmicas, la agitación propicia el desprendimiento de calor, y por lo tanto, el aumento de la velocidad de reacción. Por otra parte, la ruptura de los enlaces involucrados en la formación de otros nuevos se atribuye a la alta energía de vibración de los átomos de los reactivos en contacto.

La mecano-síntesis está considerada actualmente como una técnica muy útil para la producción de una variedad de nuevos materiales, razón por la cual se han incorporado sus metodologías en la síntesis inorgánica y en química supramolecular. Esta técnica, basada en la molienda mecánica, es un procesamiento de no equilibrio, con el cual se pueden producir materiales meta-estables, aleaciones amorfas, materiales cuasi-cristalinos y nanocristalinos, compuestos intermetálicos y termoeléctricos [68].

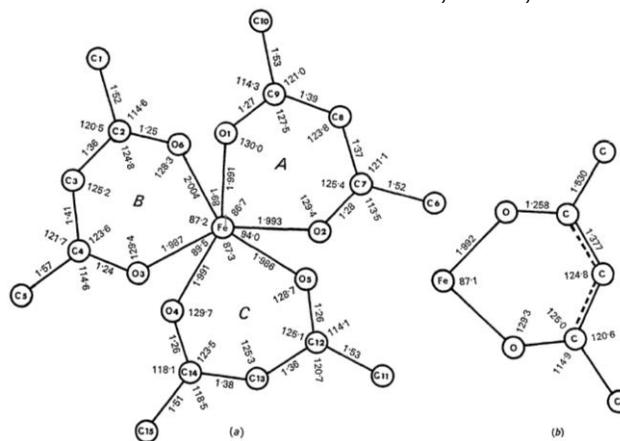
La activación mecanoquímica de sólidos cristalinos puede producir también alteraciones y cambios tanto texturales como estructurales, que pueden resultar de gran interés en el desarrollo de materiales [69,70].

## ANTECEDENTES

Desde finales de la década de 1950, se ha desarrollado el estudio de las  $\beta$ -dicetonas como ligandos –en especial de la acetilacetona (acacH)– y su química de coordinación frente a metales. Desde 1957 se reportan dos procedimientos para la síntesis de complejos metálicos con  $\beta$ -dicetonas como ligandos [71]: El primer protocolo descrito por Jones [72], es una modificación de la síntesis en solución acuosa [73] de una sal metálica haciendo uso de soluciones básicas de la sal metálica y acetilacetona. Este método dio lugar a la síntesis de distintos complejos metálicos, por reacción directa de los reactivos, empleando distintos agentes precipitantes. Por otra parte, la reacción del carbonilo metálico con acetilacetona fue reportada en 1929 por Hieber [74], pero el procedimiento desde entonces no ha sido muy usado. Dunne y Cotton [75] fueron capaces de preparar el tris-(acetilacetonato) cromo(III) y el tris-(acetilacetonato) hierro (III) por reflujo del ligando con el correspondiente carbonilo metálico. Goan et. al. [76] llevaron más tarde esta misma reacción a cabo, irradiando con luz ultravioleta [2].

En 1961, Bullen et ál. [77] reportaron la trimerización del compuesto bis-(acetilacetonato) níquel(II) en solución.

En 1967, Iban y Morgan [78] (Fig. 24) corrigieron la estructura de tris-(acetilacetonato) hierro(III); los valores medios encontrados fueron Fe-O: 1,992 Å; C-O: 1,258 Å y C-C: 1,377 Å.



**Figura 24:** tris-(acetilacetonato) hierro(III): longitudes de enlace (Å) y ángulos ( $^{\circ}$ ); (a) Molécula completa. (b) Valores medios de equivalente químico de los ángulos y enlaces.

En 1980, Adimado et ál. [79] calcularon algunos parámetros del campo ligando para el complejo tris-(acetilacetonato) cromo(III). Estos cálculos le permitieron definir, para un grupo de complejos con ligandos semejantes, la serie espectroquímica y neoflaxética.

En 1984, Cotton et ál. [80] reportaron que en el compuesto  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , en solución con solventes no coordinantes, existe en un equilibrio polimérico, con oligómeros al menos tan grandes como  $[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$ . Indicaron que el monómero se considera tetraédrico, pero que los oligómeros deben tener los átomos del metal en el entorno octaédrico distorsionado. Además proporcionaron la data cristalográfica.

En 1996, Wexler et ál. [81] estudiaron la luminescencia de algunos acetilacetatos de aluminio(III), oro(I) y zinc(II). Por otro lado, en 1997 Babich et ál. [82] estudiaron la quimisorción de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  sobre la superficie de alúmina y sílica.

En 2000, Burgess et ál. [83] llevaron a cabo el estudio estructural del bis-acetilacetonato de cobalto(II) determinando un sistema cristalográfico monoclinico, con grupo espacial  $P2_1/n$  y

parámetros de celda:  $a = 10,276 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,677 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,296 \text{ \AA}$  y  $\beta = 92,22^\circ$ . En tanto que, Voloshin et ál. [84] estudiaron la luminescencia de complejos tris-acetilacetatos de lantánidos trivalentes en solución de tolueno.

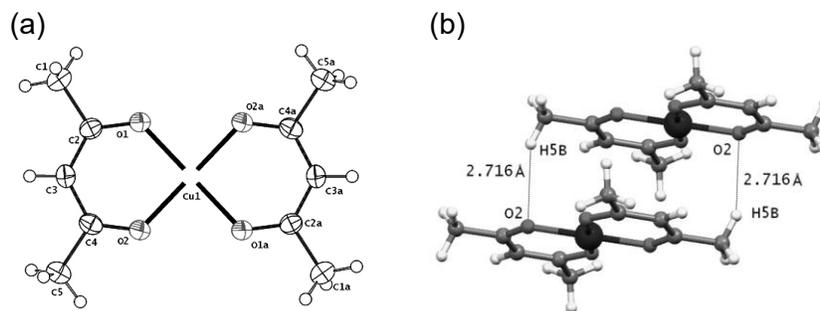
Para 2007, Mohacek-Grosev et ál. [85] estudiaron las bandas de luminiscencia de la acetilacetona, a baja temperatura.

En 2010, De Almeida et ál. [86] modelaron el espectro de absorción visible del bis-(acetilacetato) cobre(II) y calcularon sus parámetros estructurales bajo estudios DFT, aportando además una comparación de lo obtenido a lo observado en el espectro UV/Vis y el estudio de difracción de rayos X. Mientras que, Pietrzyk et ál. [87] usaron el bis-(acetilacetato) cobalto(II) y algunos análogos frente a solventes coordinados a su estructura como modelo para examinar por estudios DFT la relación estructural y electrónica frente a algunas propiedades espectroscópicas medias para estos sistemas.

En 2011, Ribeiro et ál. [88] reportaron un procedimiento ajustado a los principios de la Química verde modificando los protocolos de síntesis convencionales para los complejos tris-(acetilacetato) hierro(III) y bis-(acetilacetato) manganeso(II), encontrando que la relación estequiométrica acetilacetona / hierro(III) puede reducirse hasta usar un 7 % de exceso de acetilacetona, sin alterar significativamente los rendimientos de reacción. Por otro lado, Xue et ál. [89] realizaron un estudio detallado empleando RMN- $^1\text{H}$  de soluciones de bis-(acetilacetato) de hierro(II), en una amplia variedad de solventes coordinantes y no coordinantes, determinando la estabilidad de los complejos en solución. El estudio reveló que en solvente orgánico y condiciones aeróbicas, el  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  es fácilmente transformado en  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .

En 2012, Moro [90] realizó los estudios de química computacional de algunas propiedades espectroscópicas, y parámetros de enlace de algunos  $\beta$ -dicetonatos metálicos, entre los que incluían los complejos de cobalto, cromo, hierro y manganeso con el ligando acetilacetato, usando el programa de cálculo computacional Spartan'08.

En 2013, Moreno et ál. [91] (Fig. 25) llevaron a cabo un estudio estructural y magnético del bis-(acetilacetato) cobre(II), cuya estructura reveló unidades discretas unidas a través de puentes de hidrógeno ( $2.7 \text{ \AA}$ ). Adicionalmente, adjudicaron un sistema cristalográfico monoclinico con grupo espacial  $\text{P2}_1/n$ , cuyos parámetros de celda son  $a = 10,34 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,71 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,38 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,78^\circ$ . El comportamiento magnético corresponde a un paramagnetismo simple con  $\mu = 1,8 \text{ [BM]}$ ; Sin embargo, una débil interacción antiferromagnético se observa a temperaturas más bajas. La capacidad para unirse a otros ligandos está regulada por la presencia de grupos aceptores de electrones que afectan a la densidad electrónica en el ion cobre.



**Figura 25:** (a) Diagrama de ORTEC  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . (b) Enlaces de hidrógeno entre unidades de  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ .

En 2013, Shalaby et ál. [92] prepararon nanopartículas del tris-(acetilacetato) manganeso(III) utilizando una ruta sintética de la Química verde.

En 2014, Dopke et ál. [93] llevaron a cabo la síntesis asistida por microondas para el complejo tris-(acetilacetato) cromo(III) encontrando rendimientos superiores a los obtenidos con el uso de metodologías convencionales, además los tiempos de reacción fueron mucho más cortos.

En 2015, Suttill et ál. [94] prepararon el tris-(acetilacetato) cromo(III) y una serie de complejos de cromo(III) similares variando los sustituyentes en la estructura de los ligandos, para su uso en baterías de flujo de oxidorreducción. Todos estos materiales ofrecen una alternativa para el almacenamiento de energía.

## JUSTIFICACIÓN

---

El estado actual de las actividades antropogénicas ha alcanzado proporciones que llevan al planeta a estados de desequilibrio, debido al impacto medioambiental provocado por el desarrollo y crecimiento de la actividad industrial y agrícola, en función del crecimiento poblacional mundial. Como consecuencia, en los últimos años el planeta ha experimentado un importante cambio climático, creado la necesidad de buscar nuevos esquemas de desarrollo para la ciencia y la tecnología, sobre la base de paradigmas emergentes como el del desarrollo sostenible.

El reto que la sostenibilidad planeta se encuentra en buscar nuevas tecnologías y procesos medioambientalmente responsables e imprescindibles para la fabricación de productos que la sociedad requiere para su bienestar. En este sentido, el desarrollo de propuestas “no convencionales” las reacciones libres de solvente, llevadas a cabo en directamente en microondas convencionales, o por medio de la molienda a través de la mecano-síntesis, constituyen una buena estrategia que, adicionalmente, se enmarcan dentro de las metodologías de la química verde. En la actualidad cada una de estas metodologías ha tenido un gran auge en el desarrollo y preparación de materiales de alto valor agregado.

Actualmente, complejos que contienen el ligando 2,4-pentanodionato –acetilacetato–, han sido objeto de una amplia investigación en el área de los nuevos materiales orientada al estudio de las propiedades luminiscentes de algunos compuestos tipo  $\beta$ -dicetonas, así como sus derivados metálicos tipo  $\beta$ -dicetonatos dirigiéndose hacia la fabricación de materiales ópticos de conversión de la luz, como dopantes luminiscentes en diferentes materiales, en dispositivos electroluminiscentes, entre otras aplicaciones [95]. También han sido ampliamente utilizados como principios activos en fármacos o sustratos para la fabricación de medicamentos, como aditivos cosméticos para reducir los efectos perjudiciales de la radiación UV, catalizadores en las transformaciones químicas de oligomerización, polimerización, hidrogenación, isomerización de alquinos, acoplamiento de haluros orgánicos y reacciones de transesterificación [96]. Entre otras aplicaciones resalta su adición a polímeros para modificar sus propiedades (resistencia UV, resistencia oxígeno) [3].

En consecuencia, el estudio de complejos tipo  $M(acac)_3$  y  $M(acac)_2$ , con  $M = Cr(III), Mn(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II)$  y  $Sm(III)$  y  $acac = acetilacetato$ , constituye un área de especial de interés, especialmente si la propuesta utiliza metodologías de la química verde como la síntesis microondas y la mecanoquímica.

## HIPÓTESIS

---

Utilizando métodos de la Química verde tales como las síntesis vía microondas y mecanoquímica, es posible sintetizar complejos tipo  $M(\text{acac})_3$  y  $M(\text{acac})_2$  con  $M = \text{Cr(III)}$ ,  $\text{Mn(III)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Sm(III)}$  y  $\text{acac} = \text{acetilacetato}$ .

## OBJETIVOS

---

### Objetivo general

Sintetizar empleando métodos de la Química verde como la mecanoquímica y síntesis microondas y caracterizar a través de técnicas espectroscópicas, complejos tipo  $M(\text{acac})_3$  y  $M(\text{acac})_2$  con  $M = \text{Cr(III)}$ ,  $\text{Mn(III)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Sm(III)}$  y  $\text{acac} = \text{acetilacetato}$ .

### Objetivos específicos

Sintetizar mediante mecanoquímica y caracterizar mediante espectroscopia de absorción electrónica (UV/Vis) y espectroscopia vibracional infrarroja de transformada de fourier (FT-IR) los complejos de  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Mn(III)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Sm(III)}$  con el ligando acetilacetato.

Sintetizar mediante microondas y caracterizar mediante espectroscopia de absorción electrónica (UV/Vis) y espectroscopia vibracional infrarroja de transformada de fourier (FT-IR) los complejos de  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Mn(III)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Sm(III)}$  con el ligando acetilacetato.

Realizar el modelaje molecular teórico de los complejos de  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Mn(III)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Sm(III)}$  con el ligando acetilacetato, empleando programas de cálculo computacional, para determinar las propiedades termodinámicas y electrónicas de los complejos y además comparar los resultados obtenidos con las propiedades espectroscópicas observadas.

Determinar si los complejos sintetizados poseen actividad fotoluminiscente suficiente como para apuntar a una posible aplicación en el área de los nuevos materiales.

Determinar el grado en que los métodos de síntesis propuestos se ajustan a los principios de la Química verde, según el método de Ribeiro et al.

## METODOLOGÍA

---

El presente trabajo de Investigación se llevó a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Organometálicos, el cual cuenta con la infraestructura y material adecuados para realizar síntesis inorgánica y de compuestos de coordinación, utilizando metodologías que incluyen síntesis de atmósfera inerte, alta temperatura, alta presión, microondas y mecanoquímica.

## REACTIVOS Y SOLVENTES

Los reactivos y solventes fueron obtenidos de las siguientes casas comerciales *Aldrich*, *Merck*, *Riedel-de Håen*, *IQE Laboratory Reagents*, *BDH Laboratory Reagents*, *JT. Baker* y *Fisher Scientific*, y se utilizaron sin purificación previa.

## MATERIALES Y EQUIPOS

La síntesis vía microondas se llevó a cabo utilizando un equipo doméstico marca *Hoover*, modelo HVMO-1704, de 700 W de potencia.

En la caracterización de los complejos sintetizados se utilizó los siguientes instrumentos:

- Espectrofotómetro de UV/Vis marca *SHIMADZU UV modelo mini 1240* del Laboratorio de Docencia de Química Inorgánica (190 nm – 1000 nm en solución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, EtOH y CH<sub>3</sub>CN), para los espectros de absorción electrónica en la región del ultravioleta y visible.
- Espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier marca *Frontier Perkin Elmer* modelo RX1 del Laboratorio de Cinética y Catálisis (400 cm<sup>-1</sup> – 4000 cm<sup>-1</sup>) para los espectros de infrarrojo que se realizaron en pastillas de KBr.
- Espectrofotómetro *Carey 17D Varian* controlado por un computador Dell Pentium IV del Laboratorio de Física Aplicada, para espectros de absorción electrónica en la región del infrarrojo cercano (1000 nm – 2000 nm en solución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, EtOH y CH<sub>3</sub>CN)
- Espectrofotómetro MONOSPEK 1000 del Laboratorio de Física Aplicada para espectros de fotoluminescencia en la región del visible (380 nm – 800 nm) usando como fuente de excitación un láser SPECTRA – PHYSIC modelo 375 Dye Laser (532 nm) y un láser SPECTRA – PHYSIC modelo 733 Dye Laser (532 nm).

## MÉTODOS ALTERNATIVOS DE SÍNTESIS PARA LOS COMPLEJOS:

### SÍNTESIS VÍA MICROONDAS:

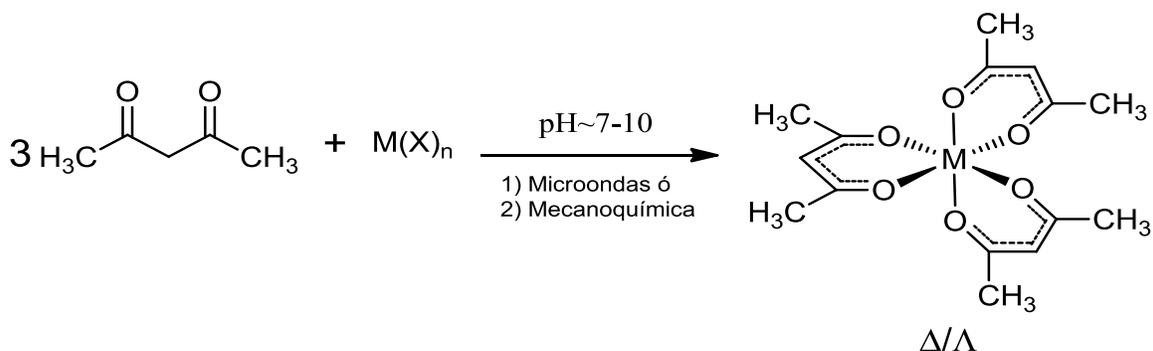
Optimización de los parámetros: tiempo de reacción y potencia del microondas, para la síntesis de los acetilacetonatos de metales de transición.

### Síntesis vía microondas –libre de solvente– por reacción directa de los reactivos:

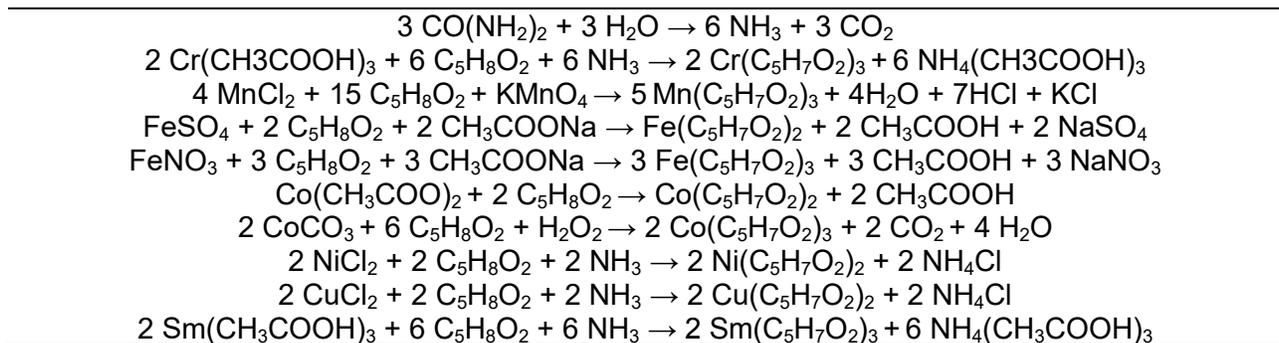
Los acetilacetonatos metálicos fueron preparados por reacción directa de las correspondientes sales metálicas (2,5 mmoles) con acetilacetona ( $C_5H_8O_2$ ) –ver tabla 1– (en un exceso del 10 % de acetilacetona sobre la relación estequiométrica) y 0,1 mL de NaOH 2N, dispuestos en un tubo de ensayo. La mezcla se llevó al equipo de microondas, donde se irradió variando la potencia del aparato en fracciones del máximo de potencia (700 W) y el tiempo de exposición (normalmente pulsos de 30 s con tiempos de relajación de 10 s entre pulsos), para evitar sobreebullición, agitando la mezcla luego de cada irradiación.

Para la síntesis de los tris-(acetilacetonato) cobalto(III) y de manganeso(III), el producto de reacción inicial con el metal en estado de oxidación 2+, luego de ser irradiado, fue tratado con un agente oxidante, a fin de obtener el metal en estado de oxidación 3+. Para obtener el tris-(acetilacetonato) cobalto (III) se utilizaron 2,5 mL de  $H_2O_2$  (10 %) y en el caso del tris-(acetilacetonato) manganeso(III) se utilizó 1 mL de  $KMnO_4$  (0,1 N). En la síntesis de los compuestos de Fe(II) y Co(II), se recurrió al tratamiento previo de la sal metálica correspondiente con 1 mL de formaldehído ( $CH_2O$ ), para evitar la oxidación del ion metálico.

Los productos obtenidos,  $M(acac)_2$  y  $M(acac)_3$ , se filtraron por succión, se lavaron y secaron al vacío. En general, los acetilacetonatos preparados se recristalizaron, una o más veces, usando los disolventes indicados en la tabla 6. Los acetilacetonatos de Fe(II), Co(II), Mn(III), Ni(II) y Sm(III) se secaron durante 2 h en un desecador de vacío, y se almacenaron allí herméticamente.



**Figura 26:** Esquema general de reacción.

**Tabla 5:** Esquema de las reacciones desarrolladas. (En todos los casos, se trabaja a pH básico).**Tabla 6:** Solventes usados para recristalizar.

| Acetilacetato | Solvente de recristalización |
|---------------|------------------------------|
| Mn(III)       | acetona                      |
| Co(II)        | acetona                      |
| Fe (II)       | acetona                      |
| Ni (II)       | acetona : etanol (8:2)       |
| Cu (II)       | acetona : metanol (7:3)      |
| Sm(III)       | acetona                      |

### Síntesis vía microondas usando alúmina básica como soporte:

Siguiendo parte del método de Paul *et ál* [97], se disolvieron las correspondientes cantidades estequiométricas de las sales metálicas en 2 mL de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), se añadió 1 g alúmina básica (soporte de la reacción), y se evaporó el solvente por agitación manual con una varilla de vidrio. El mismo procedimiento se realizó, en otro vaso de precipitados para la cantidad estequiométrica de acetilacetona, quedando de esta manera adsorbidos ambos reactantes sobre el soporte de reacción. Luego de evaporar por completo el solvente en ambas porciones de alúmina básica, se mezclaron ambos sólidos hasta obtener una mezcla homogénea, que se llevó al equipo de microondas, donde se irradió variando la potencia del aparato en fracciones del máximo de potencia (700 W) y el tiempo de exposición (normalmente pulsos de 30 segundos con tiempos de relajación de 10 s entre pulsos), para evitar sobrebullición, agitando la mezcla luego de cada irradiación. El producto de la reacción se extrajo del soporte por lavados sucesivos en porciones de 2 mL, usando los solventes listados en la tabla 7, y empleando un total de 10 mL de solvente orgánico. El solvente usado se removió completamente mediante presión reducida en un rotaevaporador. Para llevar a cabo la síntesis de los compuestos de Fe(II) y Co(II) se recurrió al tratamiento previo de la sal metálica correspondiente con 1 mL de formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) para evitar la oxidación del ion metálico. En general, los acetilacetatos preparados se recristalizaron, una o más veces, usando los disolventes indicados en la tabla 6. Los acetilacetatos de Fe(II) y Co(II) se secaron durante dos horas en un desecador de vacío sobre gel de sílice y se almacenaron allí herméticamente.

**Tabla 7:** Solventes para la extracción del producto de reacción desde la alúmina básica.

| Acetilacetato | Solvente para extracción |
|---------------|--------------------------|
| Cr (III)      | diclorometano            |
| Fe (II)       | diclorometano            |
| Fe (III)      | diclorometano            |
| Co(II)        | etanol                   |
| Co (III)*     | diclorometano            |
| Cu (II)       | metanol                  |

(\*) El compuesto de Co(III) comenzó a extraerse de la alúmina básica al añadirle el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pero la extracción fue cuantitativa al usar diclorometano.

## SÍNTESIS MECANOQUÍMICA.

Los acetilacetatos metálicos fueron preparados por molienda directa de 2,5 mmoles de la correspondiente sal metálica y la cantidad estequiométrica apropiada de acetilacetona (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) –ver tabla 5– (con un exceso del 15 % de acetilacetona) y 0,1 mL de NaOH 2N. En un mortero de ágata, se procedió a la molienda de la sal metálica añadiendo lentamente la acetilacetona y el NaOH, optimizando en cada caso el tiempo de reacción, a partir del momento en que se observó un cambio de color en la mezcla de reacción, es decir, en el punto en que comenzó a formarse el producto. Adicionalmente, para asegurar un máximo de conversión se continuó con la reacción, añadiendo un exceso estequiométrico del 15 % de acetilacetona, para ofrecer movilidad a las moléculas y garantizar un mayor rendimiento.

Para la síntesis de los tris-(acetilacetato) cobalto(III) y de manganeso(III), el producto de reacción inicial con el metal en estado de oxidación 2+, luego de ser irradiado, fue tratado con un agente oxidante, a fin de obtener el metal en estado de oxidación 3+. Para obtener el tris-(acetilacetato) cobalto (III) se utilizaron 2,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 %) y en el caso del tris-(acetilacetato) manganeso(III) se utilizó 1 mL de KMnO<sub>4</sub> (0,1 N). En la síntesis de los compuestos de Fe(II) y Co(II), se recurrió al tratamiento previo de la sal metálica correspondiente con 1 mL de formaldehído (CH<sub>2</sub>O), para evitar la oxidación del ion metálico.

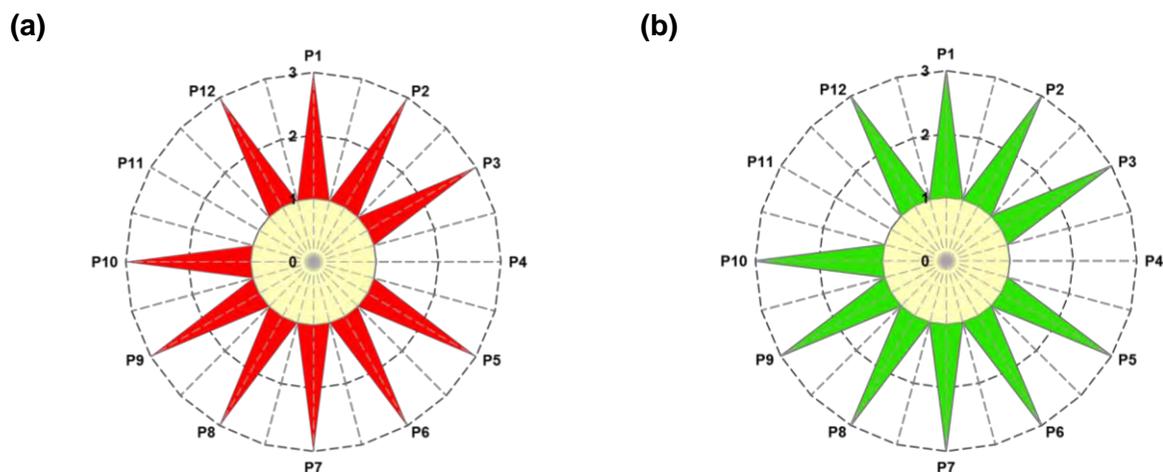
Posteriormente, los productos obtenidos, M(acac)<sub>2</sub> y M(acac)<sub>3</sub>, se filtraron por succión, se lavaron y secaron al vacío. En general, los acetilacetatos preparados se recrystalizaron, una o más veces, usando los disolventes indicados en la tabla 6. Los acetilacetatos de Co(II), Co(III), Mn(III), Ni(II) y Sm(III) se secaron durante 2 h en un desecador de vacío, y se almacenaron allí herméticamente.

## EVALUACIÓN DEL GRADO EN QUE LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS PROPUESTOS SE AJUSTAN A LOS PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE, SEGÚN EL MÉTODO DE RIBEIRO et ál.

Los protocolos óptimos de síntesis se evaluaron usando la “Estrella verde (EV)”, una medida semicuantitativa que utiliza los principios de la Química verde para evaluar el grado en el cual la metodología planteada fue amigable (o inocua) con el medioambiente. La “Estrella verde” es un gráfico que se construye atribuyendo las puntuaciones de 1, 2 o 3 –el valor máximo de amigabilidad es igual a 3– a cada uno de los principios según criterios definidos en la tabla 8 [89,98]. La evaluación comienza examinando el protocolo del experimento para obtener información sobre: i) reactivos estequiométricos en exceso, ii) la naturaleza y características de las sustancias involucradas –materias primas, productos, subproductos, disolventes y otras

sustancias auxiliares como catalizadores, disolventes, agentes de separación, precipitación, otros-, iii) los riesgos para la salud humana y para el medioambiente que implican las sustancias involucradas y iv) las condiciones de síntesis [99].

En ciertos casos, la comparación visual de las estrellas puede dificultar la evaluación cualitativa. Por esta razón, se calculó adicionalmente el porcentaje de área verde de la estrella con relación a la de la estrella verde de área máxima –índice de área verde de la estrella (GSAI, por sus siglas en inglés)–. El índice del área verde de la estrella varía desde 0% –no acorde a los principios de la Química verde– a 100% –máximo porcentaje de inocuidad con el medioambiente– [100]. En la figura 27 se muestran los ejemplos de Estrella verde de área mínima y área máxima.



**Figura 27:** a) Estrella verde de área mínima; b) Estrella verde de área máxima.

Adicionalmente, para la evaluación del alcance y la validez de la “Estrella verde”, se hizo uso del método cuantitativo con las medidas de masa y energía, recurriendo a expresiones matemáticas, que toman en consideración rendimientos de reacción y otros parámetros relacionados [107-109].

**Tabla 8.** Ecuaciones para llevar a cabo el cálculo de las medidas de masa y energía en Química verde.

| Medida                       | Expresión matemática   |
|------------------------------|--|
| Factor ambiental             | $FA = \frac{\text{masa total de los reactivos}}{\text{masa total de los productos}}$                               |
| Intensidad de masa           | $IM = \frac{\text{masa total de los reactivos}}{\text{masa total de los productos}}$                               |
| Economía atómica             | $EA = \frac{\text{masa molar del producto}}{\text{suma de la masa molar de todos los reactivos estequiométricos}}$ |
| Utilización Atómica*         | $UA = \frac{\text{masa del producto}}{\text{masa total de las sustancias producidas}}$                             |
| Eficiencia de masa relativa* | $EMR = \frac{\text{masa del producto}}{\text{masa total de los reactivos estequiométricos}}$                       |

\*Rivero et *ál.* recomiendan, para reacciones donde los subproductos son sustancias sencillas, el uso de Utilización Atómica en los mismos términos de Eficiencia de la masa relativa, de acuerdo a la expresión matemática de Eficiencia de la masa relativa.

## CÁLCULO COMPUTACIONAL.

Los cálculos computacionales fueron realizados mediante el software *Wavefunction Spartan '14* para *Microsoft Windows* y la interfaz de cálculo *MOPAC 2012* bajo ambiente *Linux* [104,105]. Las geometrías moleculares de mínima energía fueron obtenidas, en todos los casos, partiendo de estructuras previamente optimizadas mediante mecánica molecular, utilizando el programa *Avogadro* para *Windows* [106,107]. Posteriormente fueron calculadas las propiedades termodinámicas y espectroscópicas de interés, especialmente los espectros vibracionales mediante *Spartan '14* y *MOPAC2012*. Los métodos de cálculo seleccionados fueron de tipo semiempírico: *PM6* en *Spartan '14* y *PM7* en *MOPAC*.

## RESULTADOS:

**Tabla 9:** Propiedades y características físicas de los compuestos sintetizados.

| Acetilacetato | Fórmula Molecular                                | Punto de Fusión (°C) | Color    |
|---------------|--|----------------------|----------|
| Cu (II)       | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CuO <sub>4</sub> | 279,8 - 281,1        | Azul     |
| Fe (II)       | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>4</sub> | 174,2 - 174,8        | Rojo     |
| Fe (III)      | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> FeO <sub>6</sub> | 182,2 - 182,5        | Ladrillo |
| Cr(III)       | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> CrO <sub>6</sub> | 211 - 212            | Violeta  |
| Ni(II)        | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CuO <sub>4</sub> | 229,5 - 230,8        | Turquesa |
| Mn(III)       | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> MnO <sub>6</sub> | 154,5*               | Marrón   |
| Co(II)        | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CuO <sub>4</sub> | 164,7 - 166,2        | Violeta  |
| Co (III)      | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> CoO <sub>6</sub> | 212,0 - 213,1        | Verde    |
| Sm(III)       | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> SmO <sub>6</sub> | 187,0 - 187,5        | Beige    |

\*= se descompone

**Tabla 10:** Solubilidad de los compuestos sintetizados.

| Solvente/<br>Compuesto | Cu <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Co <sup>3+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Fe <sup>2+</sup> | Mn <sup>3+</sup> | Sm <sup>3+</sup> |
|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| metanol                | +                | +                | +/-              | -                | -                | -                | -                | +/-              | -                |
| etanol                 | +/-              | +                | +/-              | -                | -                | -                | -                | +                | -                |
| agua                   | +/-              | +/-              | -                | -                | -                | -                | -                | -                | -                |
| diclorometano          | +                | +/-              | +                | +                | +                | +                | +                | +/-              | +/-              |
| cloroformo             | +/-              | +                | +                | +                | +                | +                | +                | +/-              | +/-              |
| acetona                | +/-              | +/-              | -                | +/-              | -                | +/-              | -                | +/-              | -                |
| éter etílico           | -                | -                | -                | -                | -                | -                | -                | -                | -                |
| acetonitrilo           | -                | -                | +/-              | +/-              | +/-              | +                | -                | -                | +/-              |
| <i>n</i> -hexano       | -                | -                | -                | -                | -                | -                | -                | -                | -                |

+: soluble, +/-: parcialmente soluble, -: insoluble

## RENDIMIENTOS DE REACCIÓN VÍA MICROONDAS.

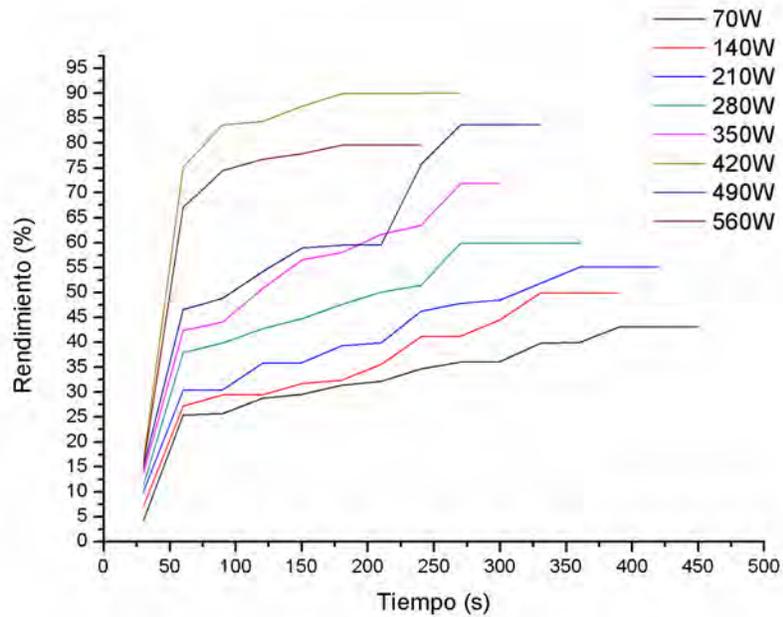
En general, la mayoría de los procedimientos de síntesis explorados por esta vía proporcionan rendimientos superiores o equivalentes, en comparación con los métodos convencionales que han sido utilizados y reportados hasta ahora, y permiten tiempos de reacción notablemente más cortos.

Tras el primer pulso de irradiación microondas (Fig. 28 - 39), pudo verificarse un cambio de color de los reactantes conduciendo al producto deseado. Durante la síntesis del Fe(acac)<sub>2</sub> y Cu(acac)<sub>2</sub>, por reacción directa de los reactivos, y del Co(acac)<sub>2</sub> y Co(acac)<sub>3</sub>, usando la alúmina básica como soporte de reacción, se observó cómo a potencias muy bajas y tiempos cortos de irradiación, los reactivos no mostraron cambios apreciables en su apariencia física, lo que sugiere que no se llevó a cabo reacción.

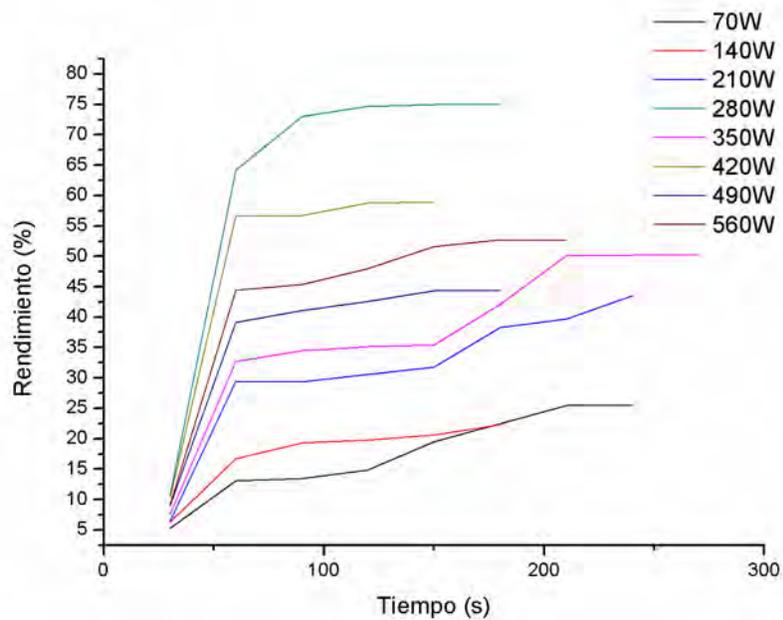
Cuando los reactantes –o el producto obtenido hasta ese momento– se irradió con una potencia muy alta, generalmente sufren descomposición térmica, lo cual puede evidenciarse fácilmente con el cambio de color hacia negro de humo. Esto puede ser la causa de la disminución en el rendimiento obtenido con las fracciones exploradas mayores potencias del horno microondas.

En general, diversos factores influyen en el desarrollo de una reacción vía microondas, incluyendo la dimensión de la cavidad en la que se lleva a cabo la reacción, por lo cual, mientras más grande es la misma, menos homogénea resulta la radiación y, por tanto, menos efectiva es la interacción con la materia. Así, la consecuente irradiación de la mezcla favorece una mayor interacción materia/radiación, para obtener mejores rendimientos.

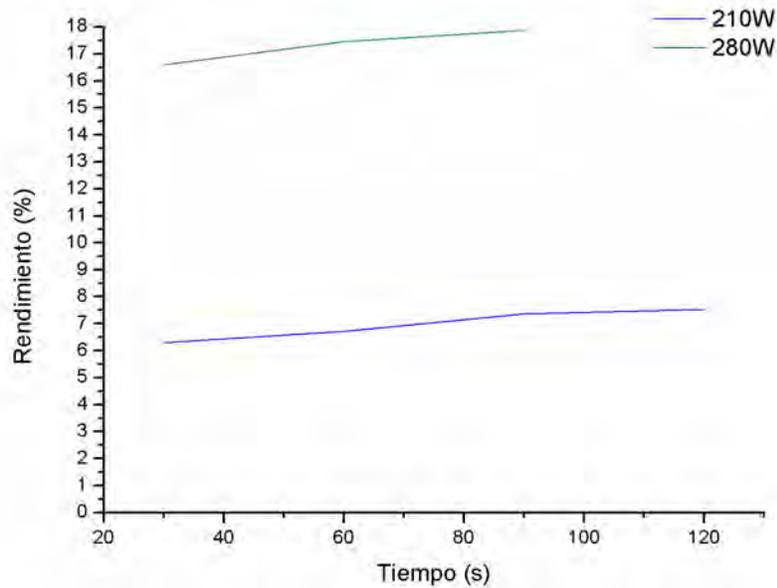
Por otra parte, la alúmina básica como soporte de reacción, incluso después de sus posteriores lavados, puede usarse nuevamente conduciendo a los mismos productos con rendimiento semejante.



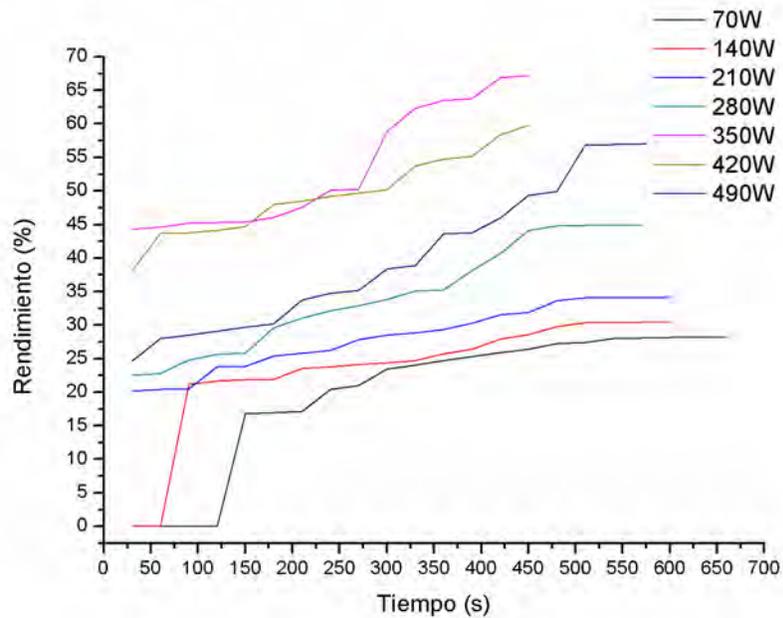
**Figura 28:** Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del tris-(acetilacetonato) cromo(III) por reacción directa de los reactivos.



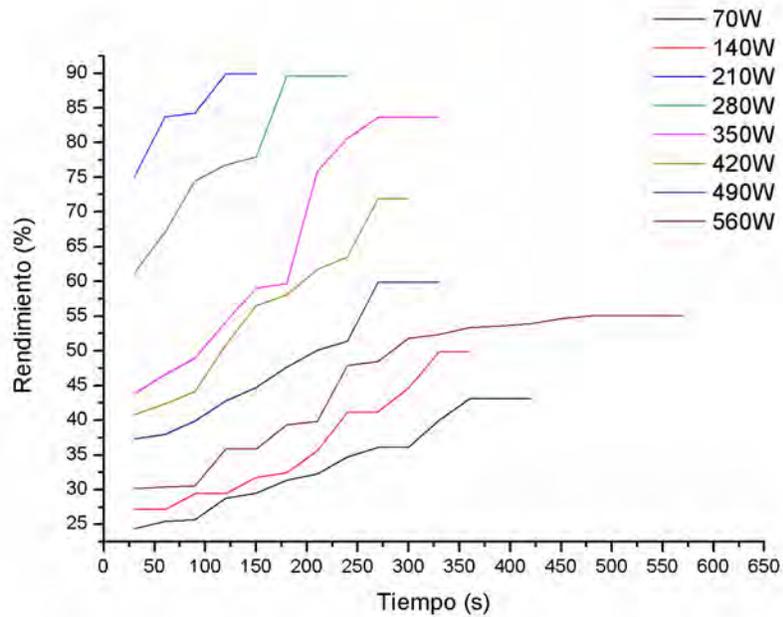
**Figura 29:** Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del tris-(acetilacetonato) cromo(III) usando alúmina básica como soporte.



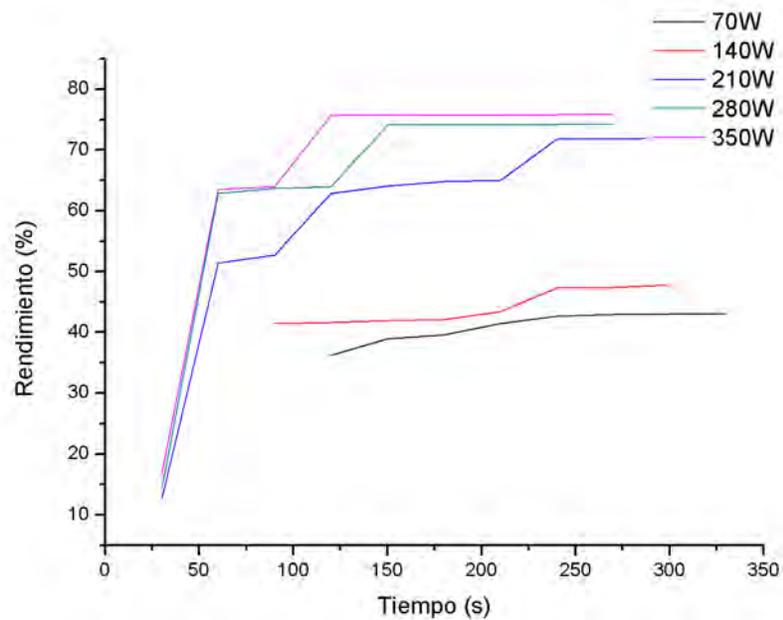
**Figura 30:** Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del bis-(acetilacetato) hierro(II) por reacción directa de los reactivos.



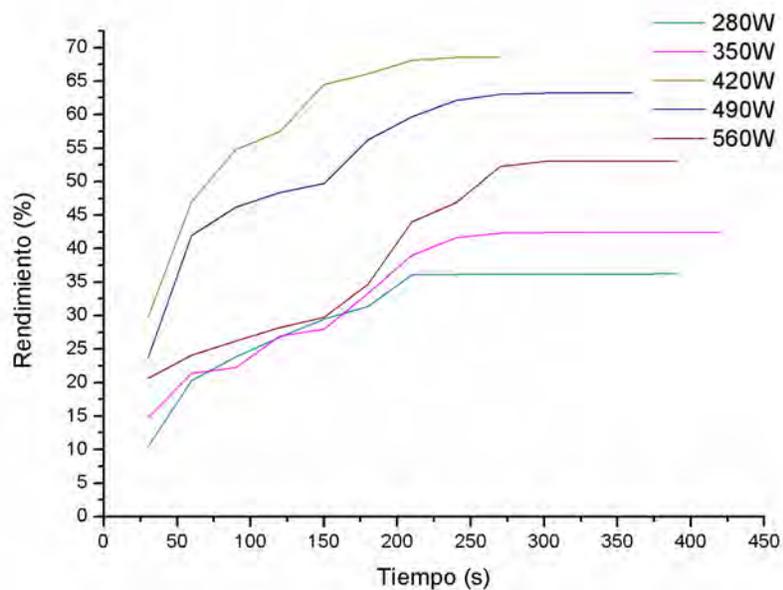
**Figura 31:** Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del bis-(acetilacetato) hierro(II) usando alúmina básica como soporte.



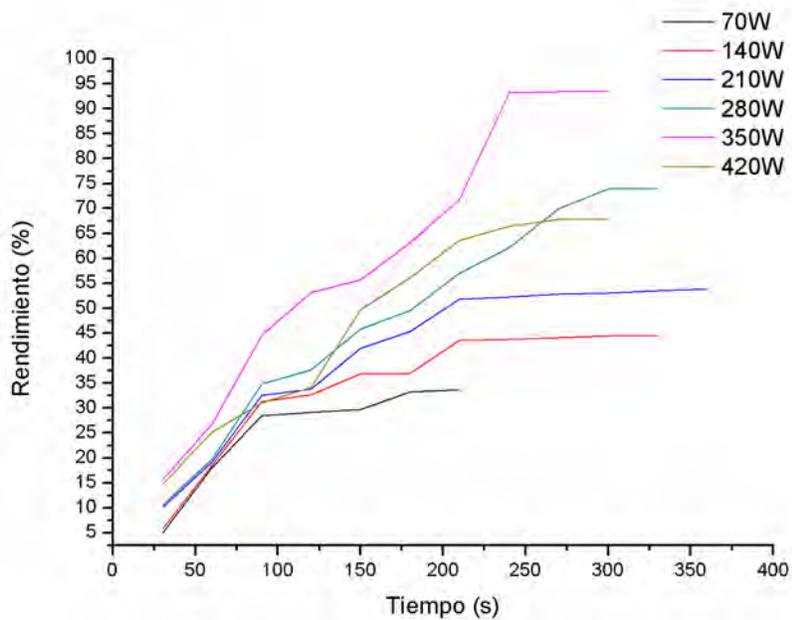
**Figura 32:** Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del tris-(acetilacetonato) hierro(III) usando alúmina básica como soporte.



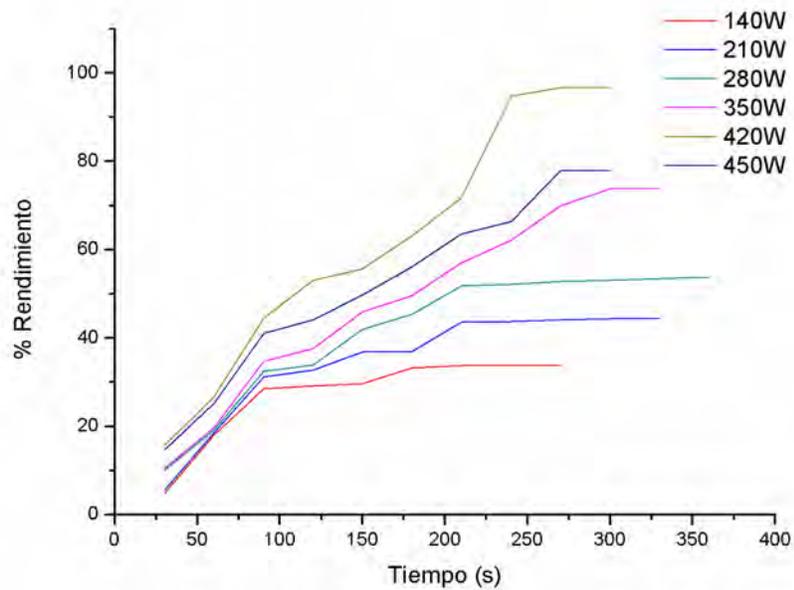
**Figura 33:** Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del bis-(acetilacetonato) cobalto(II) por reacción directa de los reactivos.



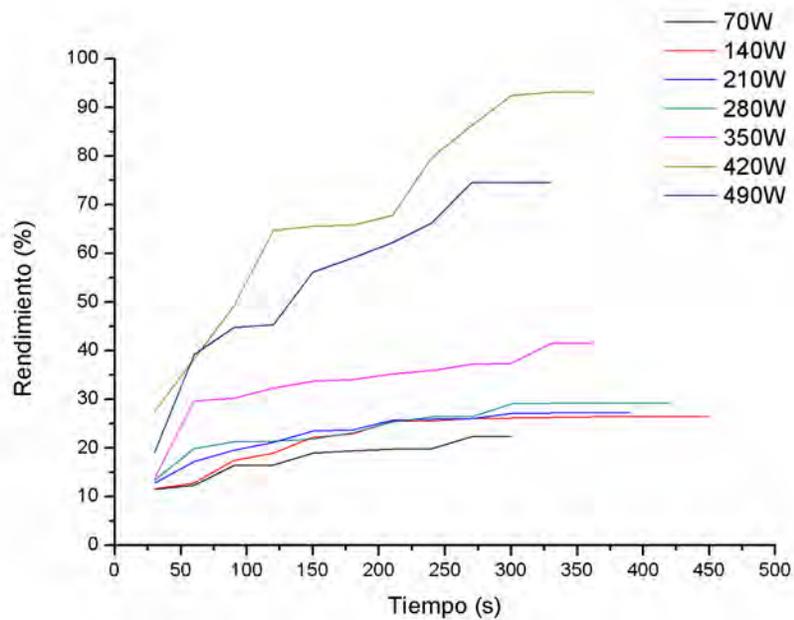
**Figura 34:** Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del bis-(acetilacetonato) cobalto(II) usando alúmina básica como soporte.



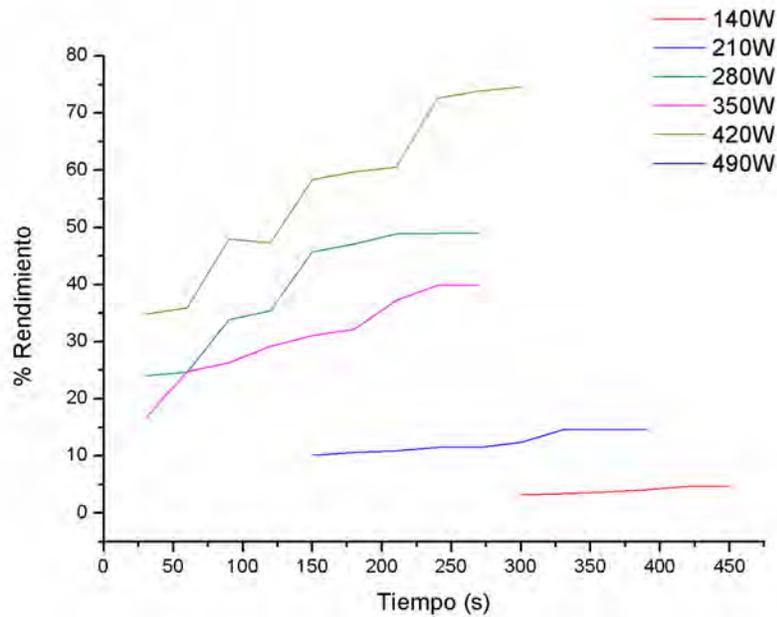
**Figura 35:** Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del tris-(acetilacetonato) cobalto(III) por reacción directa de los reactivos.



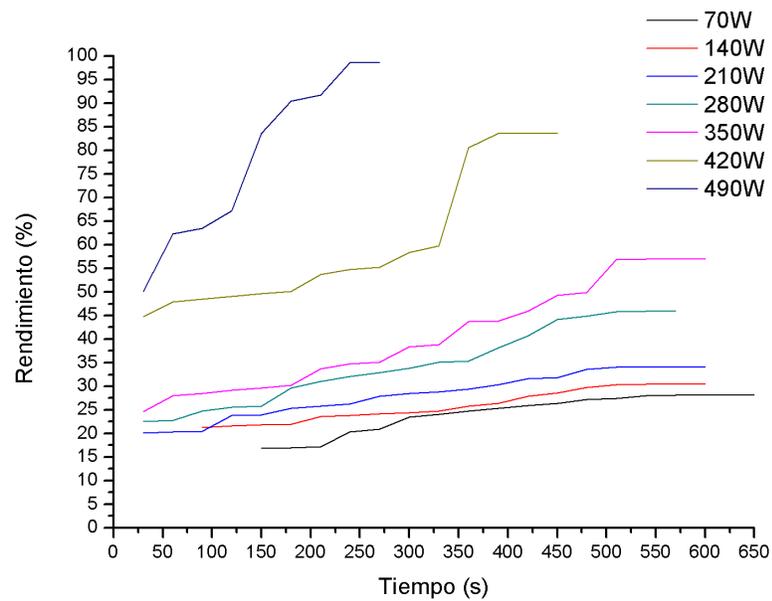
**Figura 36:** Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del tris-(acetilacetionato) cobalto(III) usando alúmina básica como soporte .



**Figura 37:** Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del bis-(acetilacetionato) níquel(II) por reacción directa de los reactivos.



**Figura 38:** Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del bis-(acetilacetato) cobre(II) por reacción directa de los reactivos.



**Figura 39:** Optimización del tiempo y la potencia para la síntesis del bis-(acetilacetato) cobre(II) usando alúmina básica como soporte.

**Tabla 11:** Rendimientos obtenidos en las condiciones óptimas de irradiación microondas.

| Compuesto             | Método sintético vía Microondas | Potencia de irradiación (W) | Tiempo de irradiación (s) | Rendimiento (%) |
|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------|
| Cr(acac) <sub>3</sub> | reacción directa                | 420                         | 270                       | 90,0            |
| Cr(acac) <sub>3</sub> | uso de soporte                  | 280                         | 180                       | 75,0            |
| Fe(acac) <sub>2</sub> | reacción directa                | 280                         | 90                        | 17,9            |
| Fe(acac) <sub>2</sub> | uso de soporte                  | 350                         | 450                       | 67,3            |
| Fe(acac) <sub>3</sub> | reacción directa                |                             | -                         |                 |
| Fe(acac) <sub>3</sub> | uso de soporte                  | 210                         | 250                       | 90,0            |
| Co(acac) <sub>2</sub> | reacción directa                | 350                         | 270                       | 75,9            |
| Co(acac) <sub>2</sub> | uso de soporte                  | 420                         | 240                       | 68,7            |
| Co(acac) <sub>3</sub> | reacción directa                | 350                         | 210                       | 93,4            |
| Co(acac) <sub>3</sub> | uso de soporte                  | 420                         | 240                       | 96,7            |
| Ni(acac) <sub>2</sub> | reacción directa                | 420                         | 330                       | 93,1            |
| Ni(acac) <sub>2</sub> | uso de soporte                  |                             | -                         |                 |
| Mn(acac) <sub>3</sub> | reacción directa                |                             | *                         |                 |
| Mn(acac) <sub>3</sub> | uso de soporte                  |                             | -                         |                 |
| Cu(acac) <sub>2</sub> | reacción directa                | 420                         | 300                       | 74,6            |
| Cu(acac) <sub>2</sub> | uso de soporte                  | 490                         | 240                       | 98,7            |
| Sm(acac) <sub>3</sub> | Reacción directa                |                             | -                         |                 |

\*= En todos los casos, el producto obtenido cristalizó posteriormente.

## RENDIMIENTOS DE REACCIÓN VÍA MECANOQUÍMICA.

En general, los procedimientos de síntesis explorados por esta vía proporcionan rendimientos inferiores, en comparación con los métodos convencionales que han sido utilizados y reportados hasta ahora, pero permiten tiempos de reacción notablemente más cortos.

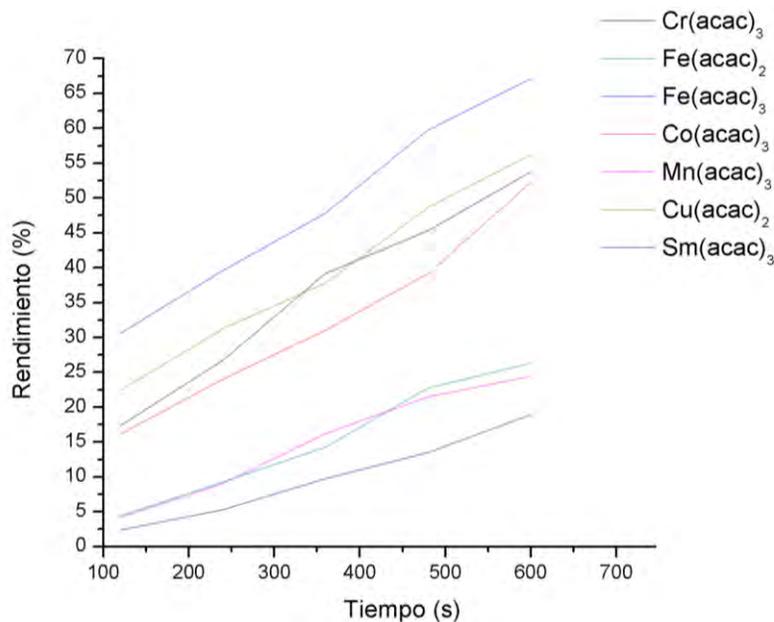
Tras la molienda de la mezcla de reactivos, pudo verificarse un cambio de color en esta mezcla, conduciendo al producto deseado. Pero en el punto en que se comienza a observar la formación del producto, el exceso estequiométrico de acetilacetona añadido ofrece movilidad a las moléculas garantizando la mayor conversión posible de reactantes a productos [108].

En general, diversos factores influyen en el desarrollo de una reacción por mecanosíntesis, incluyendo evidentemente la fuerza con la que se lleva a cabo la molienda, por lo cual, mientras más efectiva sea la misma, más rápido ocurre la transformación química, lo que conduce a mejores rendimientos en un tiempo más corto.

**Tabla 12:** Rendimientos obtenidos en las condiciones óptimas de molienda mecánica.

| Compuesto             | Tiempo de irradiación (s) | Rendimiento (%) |
|-----------------------|---------------------------|-----------------|
| Cr(acac) <sub>3</sub> |                           | 53,74           |
| Fe(acac) <sub>2</sub> |                           | 26,33           |
| Fe(acac) <sub>3</sub> |                           | 67,07           |
| Co(acac) <sub>3</sub> | 600                       | 52,26           |
| Mn(acac) <sub>3</sub> |                           | 24,45           |
| Cu(acac) <sub>2</sub> |                           | 56,22           |
| Sm(acac) <sub>3</sub> |                           | 18,96           |

\*= El producto obtenido cristalizó posteriormente.



**Figura 40:** Optimización del tiempo de molienda para la síntesis de los acetilacetonatos en estudio.

### EVALUACIÓN DEL GRADO EN QUE LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS PROPUESTOS SE AJUSTAN A LOS PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE, SEGÚN EL MÉTODO DE Ribeiro et al.

A partir de los datos sobre las propiedades y características, los riesgos para la salud humana y el medioambiente asociadas a todas las sustancias involucradas, se parametrizaron los puntajes para la construcción de la Estrella verde (tabla 13).

**Tabla 13:** Criterios y puntuaciones asignados para construir la Estrella verde (EV).

| Principio de Química Verde  | Criterio   | Puntaje |
|---|--|---------|
| Prevención de la contaminación y correcto tratamiento de los desechos | Los residuos son inocuos   | 3       |
|   | Los residuos implican un riesgo moderado para la salud humana y el medio ambiente                        | 2       |
|   | Los residuos implican un alto riesgo para la salud humana y el medio ambiente                            | 1       |
| Fomentar la economía atómica  | Reacciones sin exceso de reactivos ( $\leq 10\%$ ), sin formación de subproductos, alto rendimiento      | 3       |
|   | Reacciones sin exceso de reactivos ( $\leq 10\%$ ), con la formación de subproductos, rendimiento medio  | 2       |
|   | Reacciones con exceso de reactivos ( $> 10\%$ ), sin formación de subproductos, rendimiento medio        | 2       |
|   | Las reacciones con exceso de reactivos ( $> 10\%$ ) y con la formación de subproductos, bajo rendimiento | 1       |
| Síntesis de sustancias químicas menos peligrosas                      | Todos los productos son inocuos  | 3       |
|   | Los productos sugieren peligro moderado para la  | 2       |

|   |  |   |
|---|--|---|
|   | salud humana y el medio ambiente   |   |
|   | Los productos muestran alto riesgo para la salud humana y el medio ambiente  | 1 |
|   | No requieren disolventes y/u otras sustancias auxiliares. Los utilizados son inocuos   | 3 |
| Reducir el uso de disolventes y sustancias tóxicas          | Los disolventes y/u otras sustancias auxiliares que se utilizan sugieren peligro moderado para la salud humana y el medio ambiente | 2 |
|   | Los disolventes y/u otras sustancias auxiliares que se utilizan muestran un gran peligro para la salud humana y el medio ambiente  | 1 |
| Uso eficiente de la energía o sustitución por alternativas  | Requerimientos energéticos de bajo impacto medioambiental y económico.   | 3 |
|   | Requerimientos energéticos con impacto medioambiental y económico.   | 2 |
|   | Requerimientos energéticos de alto impacto medioambiental y económico.   | 1 |
| Uso de materias primas renovables                           | Todo el material de partida es renovable   | 3 |
|   | Al menos un material de partida es renovable   | 2 |
|   | Ninguno de los materiales de partida son renovables  | 1 |
| Evitar el uso de reacciones de derivatización               | No se utilizan derivatizaciones u operaciones similares  | 3 |
|   | Sólo se utiliza una derivatización u otra operación similar  | 2 |
|   | Se utiliza más de una de las operaciones de derivatización o similares   | 1 |
| Uso de catalizadores  | No se requiere el uso de catalizadores, o los empleados son inocuos  | 3 |
|   | Los catalizadores que se utilizan implican un peligro moderado para la salud humana y el medio ambiente                            | 2 |
|   | Los catalizadores que se utilizan implican un gran peligro para la salud humana y el medio ambiente                                | 1 |
| Diseñar productos biodegradables                            | Todas las sustancias que intervienen son degradables y/o se descomponen en productos inocuos                                       | 3 |
|   | Las sustancias implicadas no son degradables pero pueden ser tratados para hacerlas degradables hacia productos inocuos            | 2 |
|   | Al menos una sustancia no es degradable ni puede ser tratada para que sea degradable a productos inocuos                           | 1 |
| Establecer criterios para minimizar el riesgo de accidentes | Las sustancias utilizadas tienen bajo riesgo de accidentes químicos  | 3 |
|   | Las sustancias utilizadas tienen peligro moderado de accidentes químicos   | 2 |
|   | Las sustancias utilizadas tienen gran peligro de accidentes químicos   | 1 |

**Tabla 14:** Medidas de masa y energía relativa a los protocolos propuestos para la síntesis de los acetilacetatos en estudio, promovida por irradiación microondas por reacción directa de los reactivos.

| Medida                      | Cr(acac) <sub>3</sub> | Fe(acac) <sub>2</sub> | Co(acac) <sub>2</sub> | Co(acac) <sub>3</sub> | Ni(acac) <sub>2</sub> | Mn(acac) <sub>3</sub> | Cu(acac) <sub>2</sub> |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Índice de Área de la EV (%) | 60,00                 | 75,00                 | 67,50                 | 55,00                 | 75,00                 | 50,00                 | 75,00                 |
| Rendimiento (%)             | 90,00                 | 17,90                 | 75,90                 | 93,40                 | 93,10                 | *                     | 74,60                 |
| Factor Ambiental            | 2,02                  | 7,46                  | 0,69                  | 0,86                  | 0,85                  | *                     | 1,36                  |
| Intensidad de masa          | 3,03                  | 8,04                  | 1,73                  | 1,98                  | 1,91                  | *                     | 2,23                  |
| Economía atómica (%)        | 89,73                 | 76,05                 | 85,96                 | 98,67                 | 76,06                 | *                     | 82,68                 |
| Utilización Atómica (%)     | 71,26                 | 13,4                  | 57,87                 | 50,47                 | 52,24                 | *                     | 44,92                 |

\*= No pudo calcularse debido a que la cristalización tardó un tiempo prolongado

**Tabla 15:** Medidas de masa y energía relativa a los protocolos propuestos para la síntesis de los acetilacetatos en estudio, promovida por irradiación microondas usando alúmina básica como soporte.

| Medida                      | Cr(acac) <sub>3</sub> | Fe(acac) <sub>2</sub> | Fe(acac) <sub>3</sub> | Co(acac) <sub>2</sub> | Co(acac) <sub>3</sub> | Cu(acac) <sub>2</sub> |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Índice de Área de la EV (%) | 67,50                 | 80,00                 | 80,00                 | 67,50                 | 70,00                 | 80,00                 |
| Rendimiento (%)             | 75,00                 | 67,30                 | 90,00                 | 68,70                 | 96,70                 | 98,70                 |
| Factor Ambiental            | 2,55                  | 5,96                  | 3,35                  | 5,30                  | 3,07                  | 3,44                  |
| Intensidad de masa          | 3,80                  | 5,46                  | 1,83                  | 1,80                  | 1,78                  | 1,37                  |
| Economía atómica (%)        | 89,73                 | 76,05                 | 83,28                 | 85,96                 | 98,67                 | 82,68                 |
| Utilización Atómica (%)     | 72,89                 | 73,46                 | 54,58                 | 55,68                 | 56,27                 | 72,84                 |

**Tabla 16:** Medidas de masa y energía relativa a los protocolos propuestos para la síntesis de los acetilacetatos en estudio, por vía mecanoquímica.

| Medida                      | Cr(acac) <sub>3</sub> | Fe(acac) <sub>2</sub> | Fe(acac) <sub>3</sub> | Co(acac) <sub>3</sub> | Mn(acac) <sub>3</sub> | Cu(acac) <sub>2</sub> | Sm(acac) <sub>3</sub> |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Índice de Área de la EV (%) | 67,50                 | 72,50                 | 75,00                 | 50,00                 | 55,00                 | 77,50                 | 60,00                 |
| Rendimiento (%)             | 53,74                 | 26,33                 | 67,07                 | 52,26                 | 24,45                 | 56,22                 | 18,96                 |
| Factor Ambiental            | 2,36                  | 4,11                  | 1,85                  | 3,07                  | 3,21                  | 2,84                  | 6,78                  |
| Intensidad de masa          | 3,80                  | 7,68                  | 2,43                  | 2,87                  | 5,28                  | 3,71                  | 8,93                  |
| Economía atómica (%)        | 89,73                 | 76,05                 | 83,28                 | 85,96                 | 98,67                 | 82,68                 | 80,13                 |
| Utilización Atómica (%)     | 65,42                 | 43,33                 | 64,75                 | 58,84                 | 36,27                 | 67,64                 | 19,63                 |

Sobre la base de los datos obtenidos para los experimentos de síntesis realizados en condiciones estequiométricas y próximas a ellas, se calcularon las medidas de masa y energía (ver tabla 14 - 16). Las medidas de rendimiento en masa y energía en términos de la Química verde cerca de la estequiometría, muestran que el “*factor ambiental*” aumentó y la “*intensidad de masa*” disminuye cuando se encuentran mejores rendimientos de reacción, ya que la cantidad de desechos disminuye. El hecho de que el “*factor ambiental*” sea tan alto en las reacciones usando alúmina básica, se atribuyó a su uso como soporte para la reacción y posterior desecho, pero en la evaluación cuantitativa puede verse que estas reacciones son más amigables con el ambiente, ya que este óxido puede ser reciclado para ser usado como soporte de otras reacciones, luego de la extracción de las sustancias que soporta. Por otra parte, el factor “*utilización atómica*” aumentó al reducir el exceso de acetilacetona, que no es necesario para las reacciones soportadas sobre la alúmina básica, con lo cual aumenta la cantidad de átomos de los reactivos en el producto deseado.

Los resultados de los análisis en términos de Química verde que incluyen la Estrella verde presentados en las tablas 14 - 16 permiten realizar una comparación visual simple que indica lo siguiente: 1) para los procedimientos en condiciones cercanas a la estequiométrica, el área de la Estrella verde aumenta a medida que la puntuación del primer principio aumenta de 2 a 3 –hay menos exceso de acetilacetona en los residuos– y la puntuación del segundo principio aumenta de 1 a 2 –por la incorporación de un mayor número de átomos de los reactivos a los productos–; 2) el gasto energético usando irradiación microondas es muchas veces menor, por ello el sexto principio de la química verde presenta fortalezas en esta evaluación. Para ilustrar el uso de estas medidas se anexan las Estrellas Verdes (Fig. 41 - 49) como método de evaluación de la inocuidad de los protocolos propuestos para la síntesis de los compuestos tipo tris y bis-acetilacetatos de los distintos metales de transición en estudio.

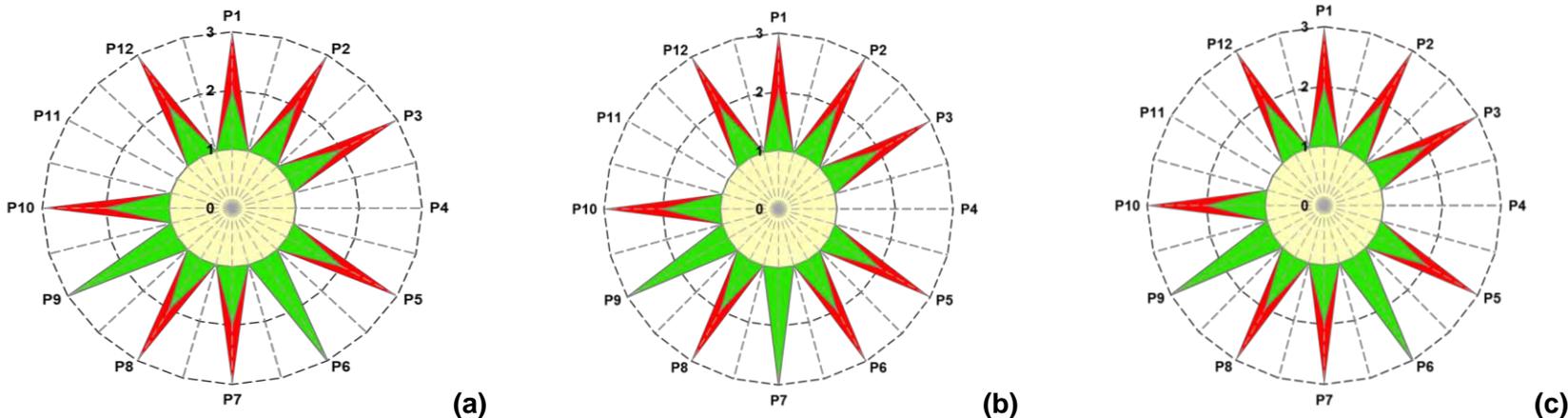


Figura 41: Estrella verde para la síntesis del  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (a) por reacción directa de los reactivos, bajo irradiación microondas; (b) por reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica, bajo irradiación microondas; (c) por acción mecánica.

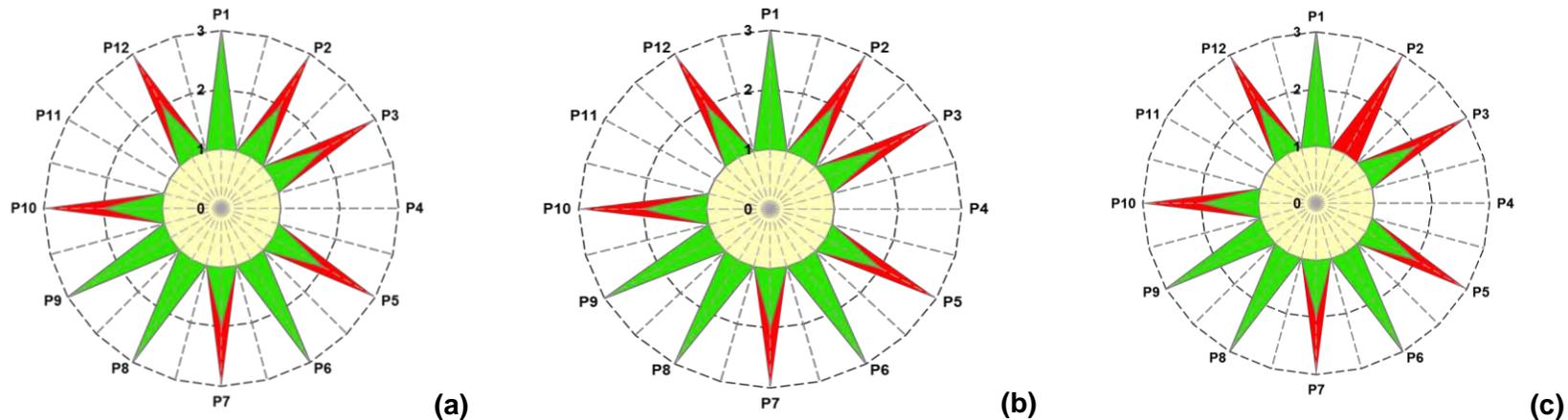
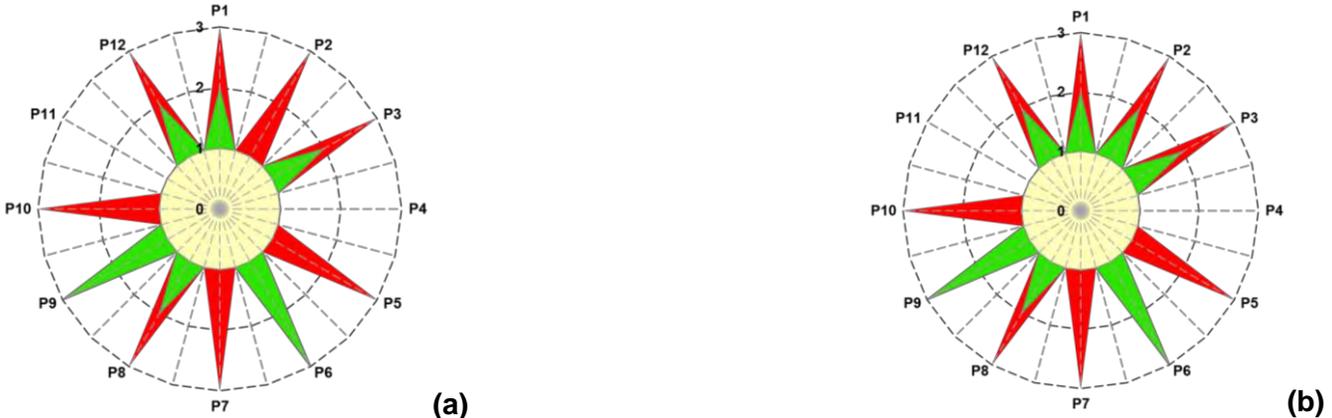


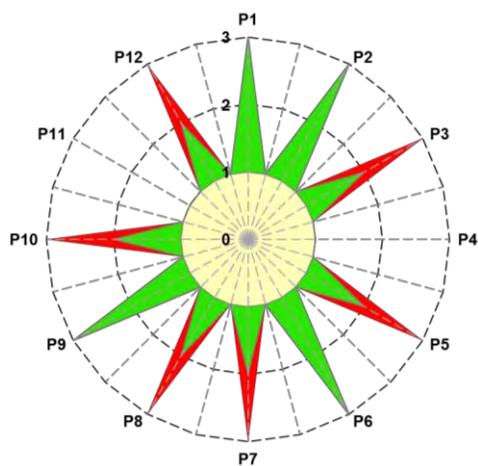
Figura 42: Estrella verde para la síntesis del  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  (a) por reacción directa de los reactivos, bajo irradiación microondas; (b) por reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica, bajo irradiación microondas; (c) por acción mecánica.



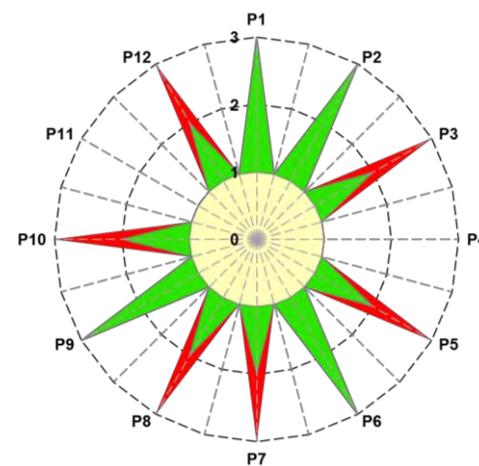
**Figura 43:** Estrella verde para la síntesis del  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  **(a)** por reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica, bajo irradiación microondas; **(b)** por acción mecánica.



**Figura 44:** Estrella verde para la síntesis del  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  **(a)** por reacción directa de los reactivos, bajo irradiación microondas; **(b)** por acción mecánica.

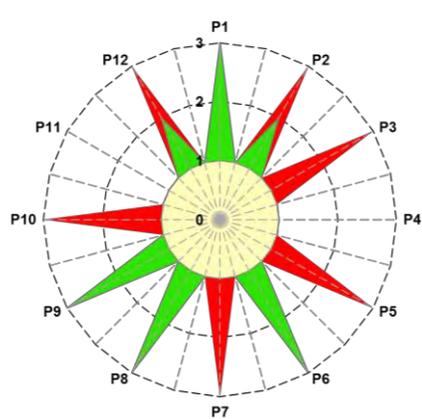


(a)

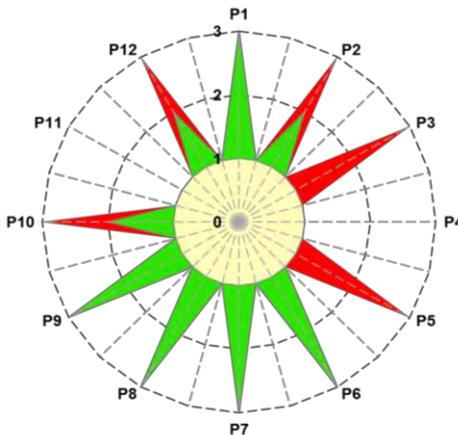


(b)

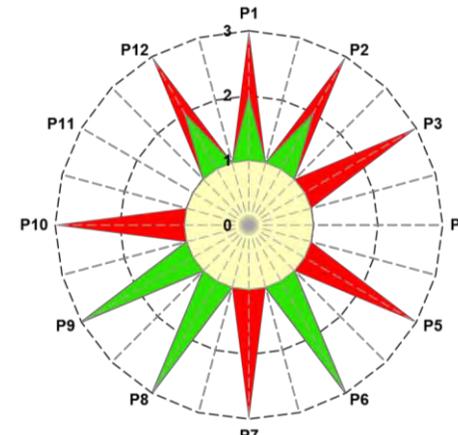
**Figura 45:** Estrella verde para la síntesis vía microondas del  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (a) por reacción directa de los reactivos, bajo irradiación microondas; (b) por reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica, bajo irradiación microondas.



(a)

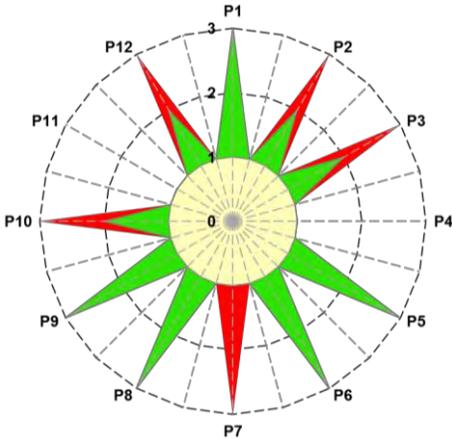


(b)

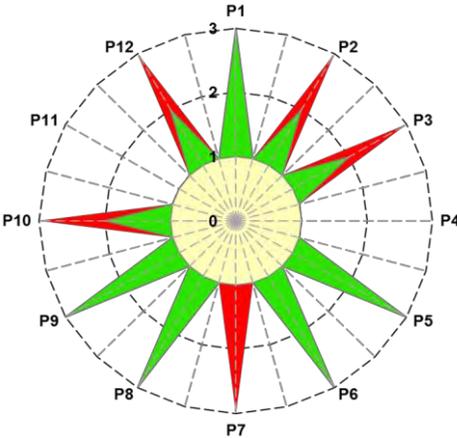


(c)

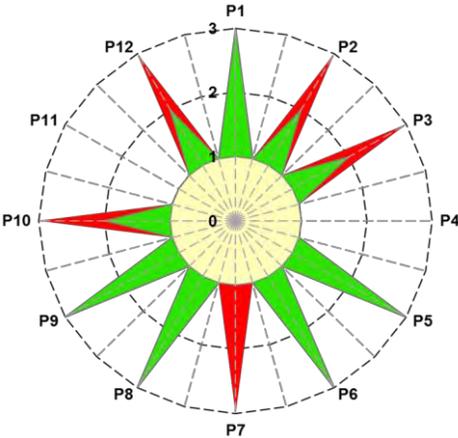
**Figura 46:** Estrella verde para la síntesis del  $\text{Co}(\text{acac})_3$  (a) por reacción directa de los reactivos, bajo irradiación microondas; (b) por reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica, bajo irradiación microondas; (c) por acción mecánica.



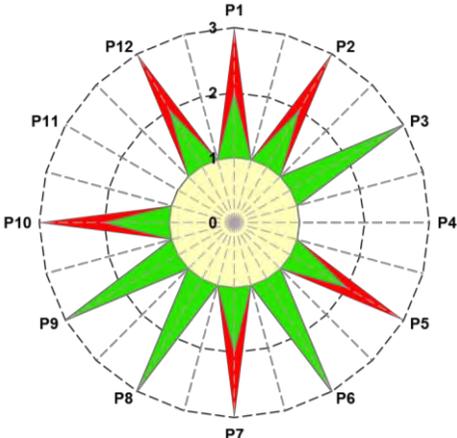
**Figura 47:** Estrella verde para la síntesis del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  por reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica, bajo irradiación microondas.



**(a)**

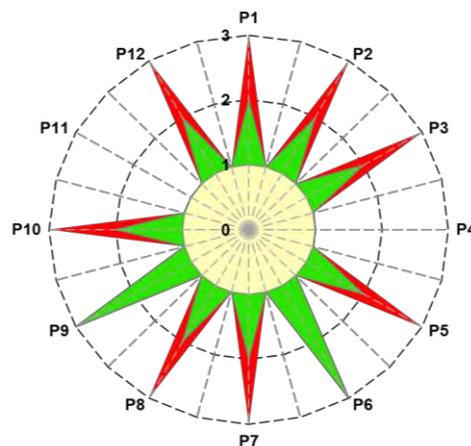


**(b)**



**(c)**

**Figura 48:** Estrella verde para la síntesis del  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  **(a)** por reacción directa de los reactivos, bajo irradiación microondas; **(b)** por reacción de los reactivos soportados sobre alúmina básica, bajo irradiación microondas; **(c)** por acción mecánica.



**Figura 49:** Estrella verde para la síntesis del  $\text{Sm}(\text{acac})_3$  por acción mecánica.

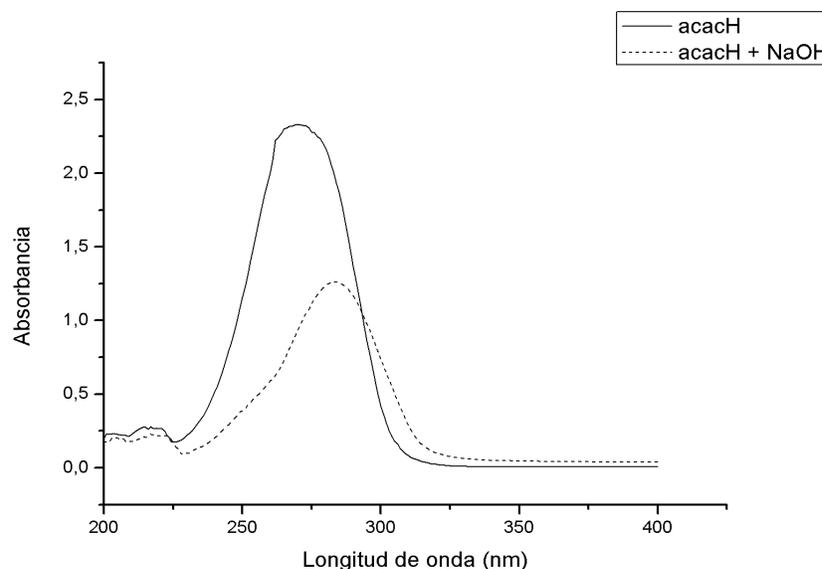
Con respecto a los valores para el índice de área verde de la estrella (GSAI por sus siglas en inglés), los resultados expuestos en las tablas 8 y 9 confirman con la evaluación visual de la estrella verde que el máximo de la zona verde en las estrellas presentadas es  $\text{GSAI} = 80\%$  para la síntesis promovida por irradiación microondas del  $\text{Fe}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  y  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  usando alúmina básica como soporte, un valor próximo al valor deseable de 100, lo que sugiere un acercamiento a la Química verde con el uso de este óxido de aluminio como soporte para las reacciones. Esta EV presenta una superficie mayor que la de los otros complejos porque el parámetro “*uso de materia prima renovable*” aumenta considerablemente con el uso de la alúmina básica como soporte pues, una vez usado, se observó que es perfectamente reusable. Adicionalmente, las condiciones fueron suaves con respecto a su efecto negativo sobre el medioambiente, sin subproductos –excluyendo agua–, por tanto, las áreas de varios principios aumentaron. No obstante, de acuerdo a esta inspección, las otras metodologías de síntesis –libres de solvente– también mostraron un importante ajuste a los Principios de la Química verde.

## CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA:

### ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA (UV/VIS).

La espectroscopia de absorción electrónica UV-visible permite el estudio de la interacción materia-radiación a longitudes de onda en las que ocurren transiciones electrónicas desde orbitales atómicos o moleculares ocupados, a orbitales atómicos o moleculares desocupados, de grupos cromóforos en las moléculas, o metales de transición con la capa *d* incompleta. Las transiciones en compuestos con grupos cromóforos van desde orbitales  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  –las de mayor energía–, orbitales  $\sigma \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  –las de menor energía– [109]. En los compuestos de coordinación, la presencia de orbitales *d* parcialmente llenos en los metales de transición permite observar transiciones menos intensas ( $d \rightarrow d$ ) –prohibidas por las reglas de selección– así como transiciones electrónicas que tienen lugar desde orbitales atómicos *d* del metal de transición y orbitales atómicos o moleculares de los ligandos en el compuesto, transiciones conocidas como bandas de transferencia de carga ligando-metal o metal-ligando (TCLM o TCML) [35,110].

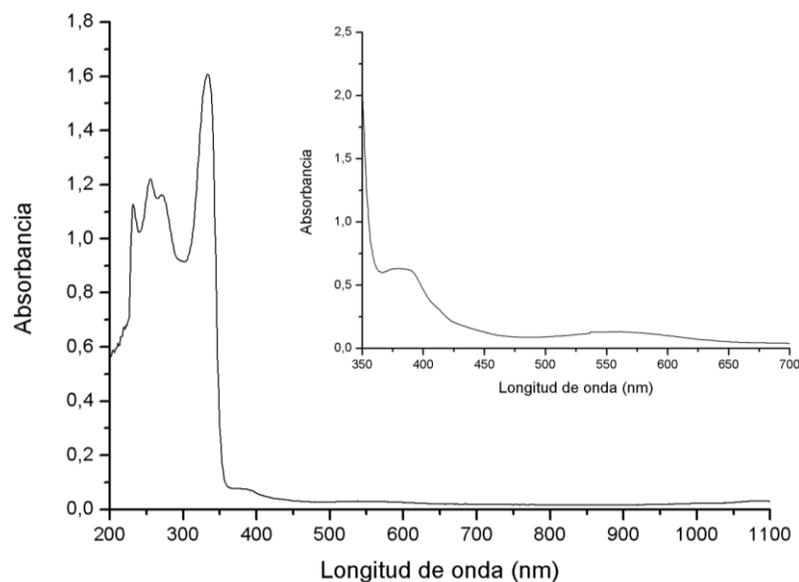
En este caso, el espectro de absorción electrónica de acetilacetona ( $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ ) en solución de diclorometano (Fig. 50), muestra un único máximo de absorción a 270 nm, con un coeficiente de extinción molar bastante alto ( $\epsilon = 65.700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) característico de las transiciones electrónicas permitidas por las reglas de selección del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . La adición de hidróxido de sodio a la solución de acetilacetona en este mismo solvente provoca un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción a 283 nm ( $\epsilon = 38.460 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), que es consistente con la formación del acetilacetonato ( $[\text{CH}_3\text{C}(\ominus)\text{O}]\text{CHC}(\ominus)\text{OCH}_3$ )<sup>1-</sup>, que presenta una fuerte deslocalización de carga entre los grupos carbonilos y el carbono C-sp<sup>2</sup> que pierde un su protón ácido por acción de la base que se adicionó.



**Figura 50:** Espectro de absorción electrónica UV-visible de una solución de acetilacetona ( $3,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) y acetilacetona con hidróxido de sodio ( $3,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), en diclorometano.

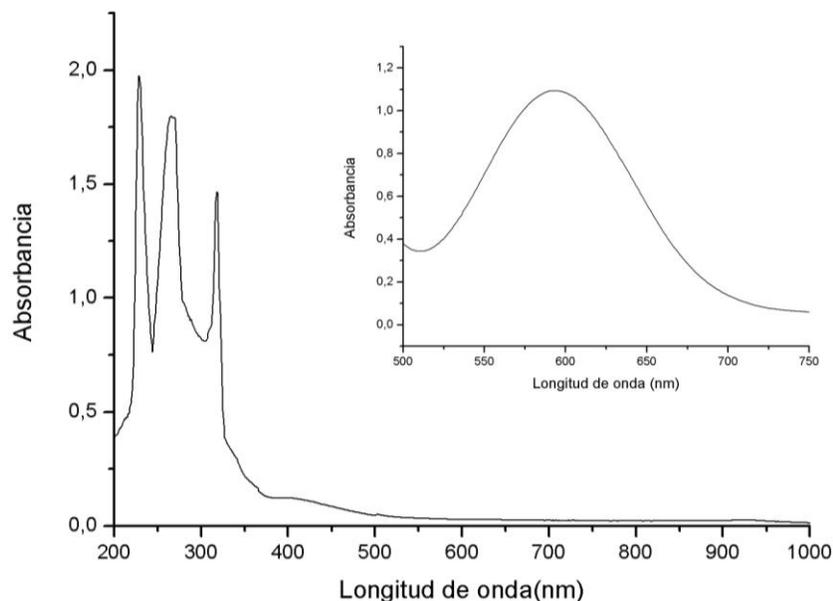
Los espectros de absorción electrónica en la región ultravioleta y visible de los complejos de metales de transición divalentes y trivalentes sintetizados (Fig. 51 - 58) muestran en la región entre 240 – 300 nm, bandas intensas asignables a transiciones entre orbitales del ligando (bandas intraligando) del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , mientras que entre 300 – 350 nm se pueden observar bandas metal-ligando transferencia de carga (MLTC) del tipo  $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$  esto es, transferencia de carga desde orbitales  $d$  del metal, con simetría adecuada ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  o  $d_{xz}$ ) para interactuar con orbitales  $p$  que están involucrados en el orbital tipo- $\pi$  (anti-enlazante) del ligando [111]. Adicionalmente, en la región entre 380 -1000 nm se observaron bandas que por su intensidad y correlación con las reglas de selección, corresponden a transiciones en orbitales del metal  $d \rightarrow d$ .

En el espectro de absorción electrónica del tris-(acetilacetonato)cromo(III) (Fig. 51), las bandas entorno a 255 nm ( $\epsilon = 22.240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 271 nm ( $\epsilon = 24.260 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), se asignaron como transiciones intraligando del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , mientras que la banda ubicada en 333 nm ( $\epsilon = 33.060 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), que es, adicionalmente, la más intensa en la zona del ultravioleta, se asignó como una banda de transferencia de carga metal-ligando del tipo  $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ . Una ampliación del espectro en la zona de 350 nm a 700 nm (para una solución  $1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ), permitió distinguir un hombro en 380 nm ( $\epsilon = 420 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y una banda ancha alrededor de 560 nm ( $\epsilon = 89 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), esta última responsable del color violeta del compuesto, pues implica la absorción de luz visible en la región amarillo-verdoso, cuyo color complementario es el violeta [15]. Estas bandas se asignaron como transiciones permitidas para los complejos de cromo(III),  $d^3$ , con término espectroscópico del ion libre igual a  $^4F$ , y término del estado basal del ion en la molécula  $^4A_{2g}$ , al que le corresponden, en un ambiente octaédrico, por lo menos dos transiciones permitidas por la regla de selección de espín, que en orden de mayor a menor energía son:  $^4T_{1g} \leftarrow ^4A_{2g}$  y  $^4T_{2g} \leftarrow ^4A_{2g}$ , respectivamente.



**Figura 51:** Espectro de absorción electrónica UV-visible del tris-(acetilacetonato) cromo(III), ( $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), en diclorometano.

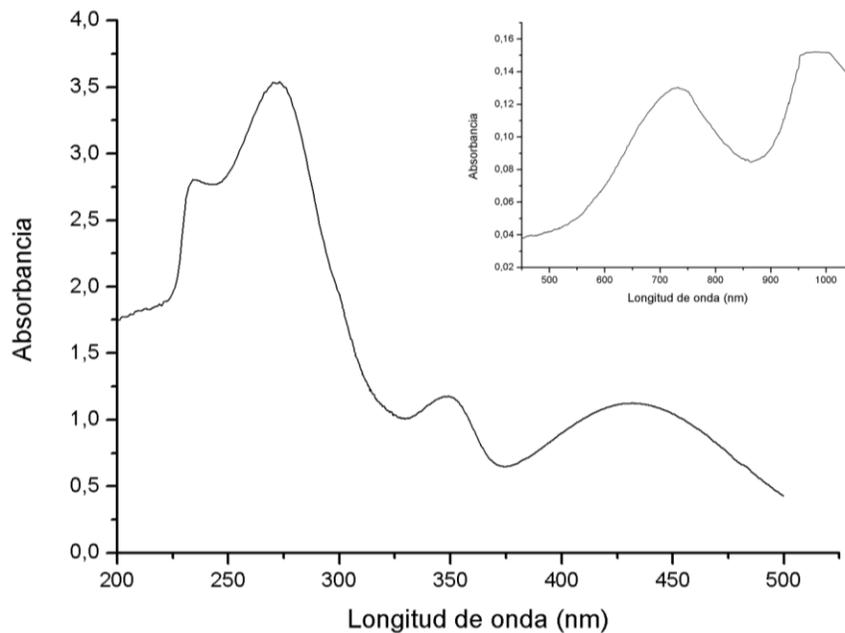
En el tris-(acetilacetato)cobalto(III) (Fig. 52) las bandas de absorción correspondientes a las transiciones del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo acetilacetato se observaron sobre los 229 nm ( $\epsilon = 39.740 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 281 nm ( $\epsilon = 35.885 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). La banda en 321 nm ( $\epsilon = 27.100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) se relacionó a una transición tipo  $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ , lo que lleva a la transferencia de carga desde el de metal al ligando. Además, muestra un hombro sobre los 400 nm ( $\epsilon = 720 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y la banda –ampliada en el espectro adicional de una solución  $1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , en la parte superior derecha del espectro– a 597 nm ( $\epsilon = 560 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), que se interpretaron en términos de las posibles transiciones en complejos octaédricos de cobalto(III),  $d^6$ , con término espectroscópico del ion libre igual a  $^5D$ , y término del estado basal del ion en la molécula  $^1A_{1g}$ , al que le corresponden en este ambiente por lo menos tres transiciones permitidas por la regla de selección de espín:  $^1T_{1g} \leftarrow ^1A_{1g}$ ,  $^1T_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$ ,  $^1A_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$  y  $^1E_g \leftarrow ^1A_{1g}$ , aunque de acuerdo a su energía las bandas observadas son asignables a las transiciones  $^1T_{1g} \leftarrow ^1A_{1g}$  y  $^1T_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$ , respectivamente, transiciones comúnmente observadas en el espectro visible de este tipo de complejos.



**Figura 52:** Espectro de absorción electrónica UV-visible del tris-(acetilacetato) cobalto(III), ( $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), en diclorometano.

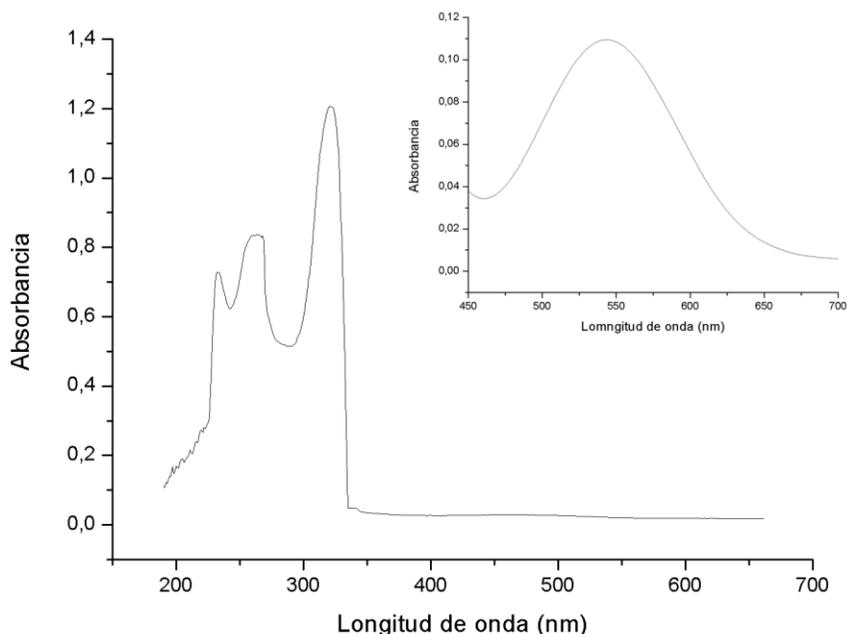
Como se puede apreciar, los espectros de los compuestos de Co(III) y Cr(III) presentan una discusión semejante, aunque a simple vista no luzcan tan similares. En este sentido, Orgel explica que esta similitud se debe a la semejanza en la simetría de sus estados basales y excitados [112,113]. La única diferencia espectral se encuentra en la intensidad relativa de las bandas ya que en el complejo de cromo(III) la banda debida a la TCML es más intensa que la correspondiente a las transiciones intraligando, mientras en el complejo de cobalto(III) esta banda de TCML es inusualmente débil.

Por otra parte, en el tris-(acetilacetonato) hierro(III) se localiza la banda intraligando del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  sobre los 234 nm ( $\epsilon = 36.800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 270 nm ( $\epsilon = 46.880 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y la transferencia de carga desde el metal hacia el ligando  $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$  sobre los 350 nm ( $\epsilon = 16.453 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). En compuestos de hierro(III),  $d^5$ , con término espectroscópico del ion libre igual a  ${}^6S$ , y término del estado basal del ion en la molécula  ${}^2T_{2g}$  en un ambiente octaédrico, son posibles las transiciones  ${}^2A_{2g} \leftarrow {}^2T_{2g}$ ,  ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$  y  ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2T_{2g}$ . Luego, la banda entorno a 433 nm ( $\epsilon = 9.983 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), de acuerdo a su energía, debería corresponder a la transición  ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2T_{2g}$ . Adicionalmente, en la ampliación del espectro –parte superior derecha– puede observarse una banda bien definida sobre los 725 nm ( $\epsilon = 136 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y otra poco definida sobre los 975 nm ( $\epsilon = 189 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), que se corresponden con las transiciones  ${}^2A_{2g} \leftarrow {}^2T_{2g}$  y  ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$ , respectivamente.



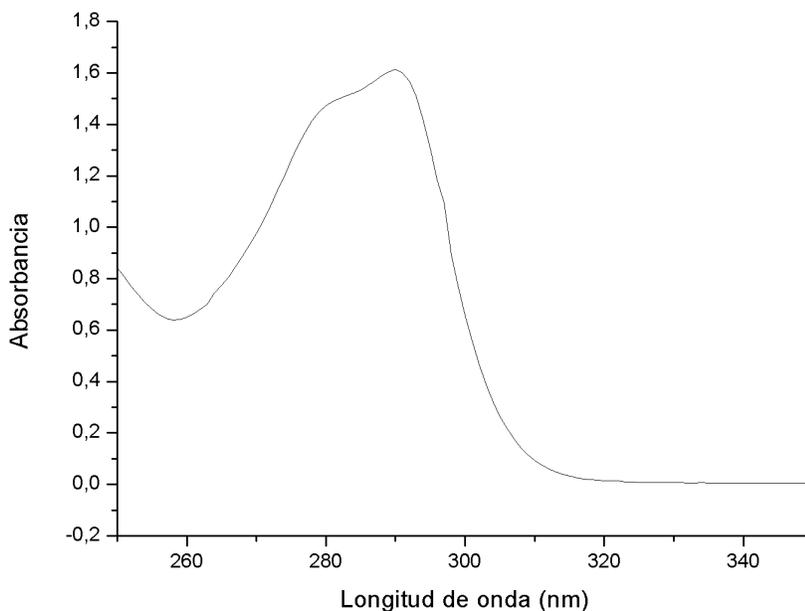
**Figura 53:** Espectro de absorción electrónica UV-visible del tris-(acetilacetonato) hierro(III), ( $7,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), en diclorometano.

En el espectro electrónico del tris-(acetilacetonato)manganeso(III), se distinguen dos bandas anchas alrededor de 230 nm ( $\epsilon = 35.020 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 272 nm ( $\epsilon = 38.690 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), correspondientes a la transición intraligando tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Por su alta intensidad, la señal ubicada entorno a los 318 nm ( $\epsilon = 43.420 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) se asignó como una banda de transferencia de carga metal-ligando tipo  $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ . Una señal en 550 nm ( $\epsilon = 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) se asignó a la transición  ${}^5T_{2g} \leftarrow {}^5E_g$ , que es la única transición  $d \rightarrow d$  permitida por espín en compuestos octaédricos de manganeso(III),  $d^4$ , y que es consistente con lo reportado en la literatura [43].



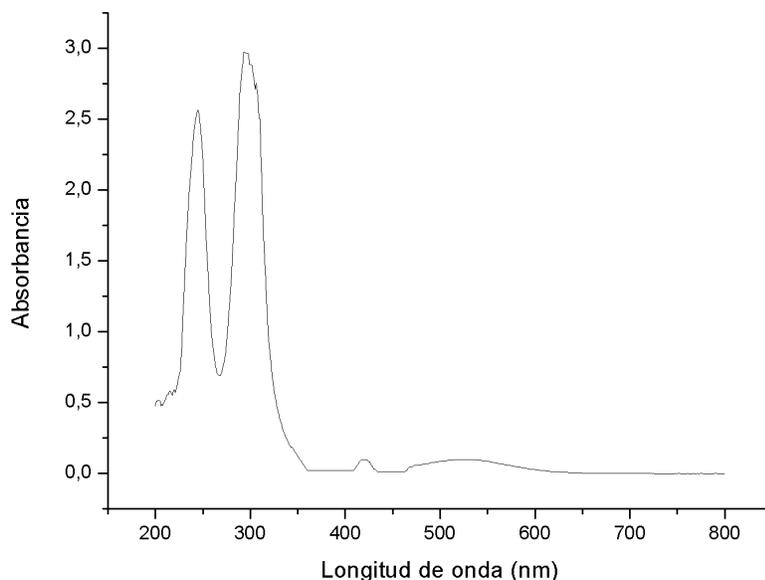
**Figura 54:** Espectro de absorción electrónica UV-visible del tris-(acetilacetionato)manganeso(III), ( $5 \times 10^{-5} \text{M}$ ), en etanol.

En el espectro del tris-(acetilacetionato)samario(III) se distingue una banda ancha entorno a 305 nm ( $\epsilon = 38.910 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), correspondiente a la transición intraligando del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . En los compuestos que involucran centros lantánidos, las transiciones  $f \rightarrow f$  están prohibidas tanto por la regla de selección de espín como por la regla de selección de Laporte, por lo que la probabilidad de que ocurran es muy baja, y en consecuencia difícilmente son observadas.

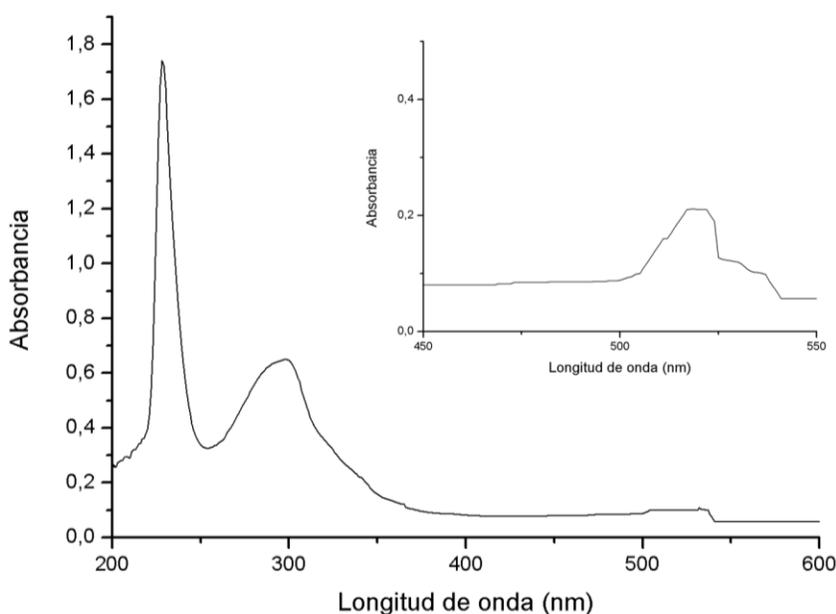


**Figura 55:** Espectro de absorción electrónica UV-visible del tris-(acetilacetionato) samario(III), ( $5 \times 10^{-5} \text{M}$ ), en diclorometano.

Por otra parte, en el bis-(acetilacetonato) hierro(II) se distingue un par de bandas debido a las transiciones intraligando del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , localizada sobre los 249 nm ( $\epsilon = 37.600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 296 nm ( $\epsilon = 45.450 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), además un par de bandas débiles centradas sobre los 423 nm ( $\epsilon = 160 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 532 nm ( $\epsilon = 220 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), responsables de la apariencia rojiza del compuesto. Para compuestos de hierro(II) con simetría  $C_{2v}$ ,  $d^4$ , en un ambiente plano-cuadrado, con término espectroscópico del ion libre igual a  $^5D$ , y término del estado basal del ion en la molécula  $^5A_1$ , tres transiciones se encuentran permitidas por la regla de selección de espín:  $^5B_1 \leftarrow ^5A_1$ ,  $^5B_2 \leftarrow ^5A_1$  y  $^5E \leftarrow ^5A_1$  [114], aunque de acuerdo a su energía las bandas observadas son asignables a las transiciones  $^5B_1 \leftarrow ^5A_1$  y  $^5B_2 \leftarrow ^5A_1$ , respectivamente.



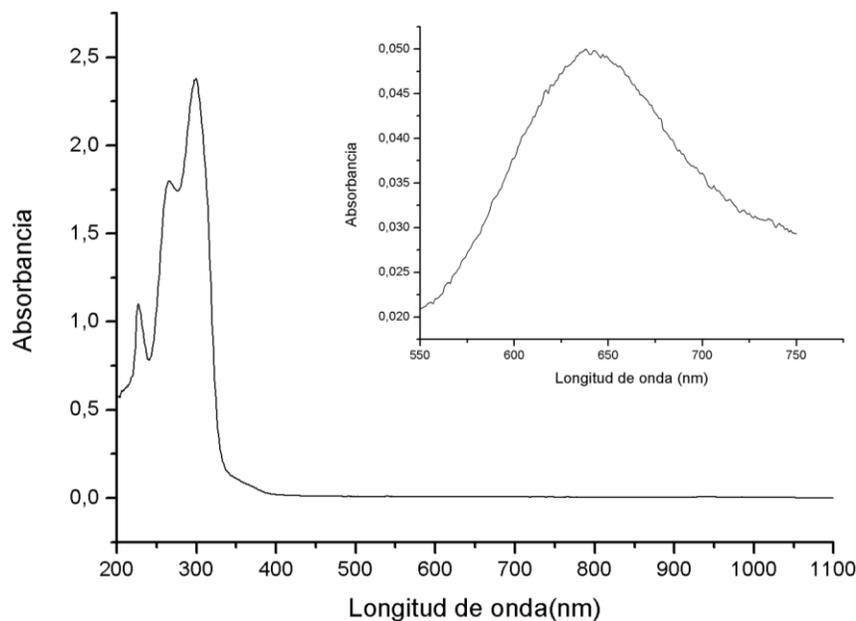
**Figura 56:** Espectro de absorción electrónica UV-visible del bis-(acetilacetonato) hierro(II), ( $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), en diclorometano.



**Figura 57:** Espectro de absorción electrónica UV-visible del bis-(acetilacetonato) cobalto(II), ( $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), en acetonitrilo.

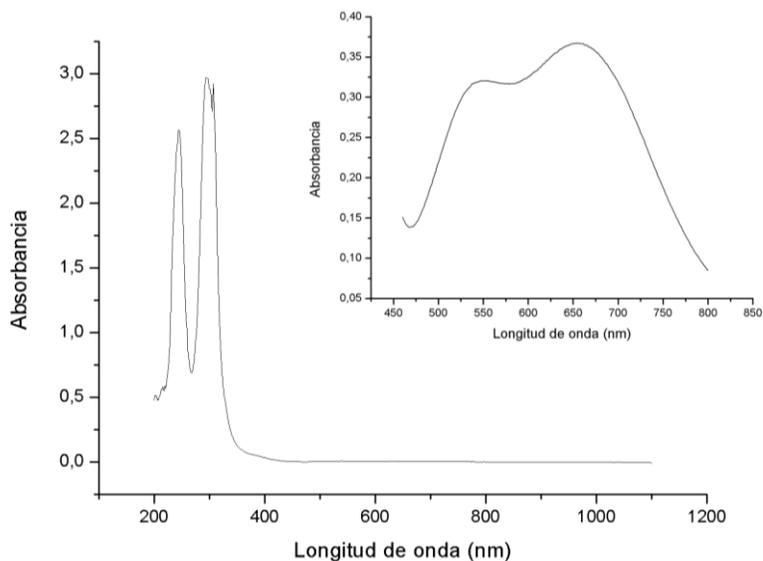
Por otra parte, en el bis-(acetilacetonato) cobalto(II) se distinguen dos bandas debido a las transiciones intraligando tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , localizadas sobre los 228 nm ( $\epsilon = 49.400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 298 nm ( $\epsilon = 19.150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y una banda débil centrada sobre los 518 nm ( $\epsilon = 890 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) con un hombro extendido hasta los 543 nm, responsables de la apariencia rosada del compuesto. Para compuestos de cobalto(II) con simetría  $C_{2v}$ ,  $d^7$ , en un ambiente plano-cuadrado, con término espectroscópico del ion libre igual a  $^4F$ , y término del estado basal del ion en la molécula  $^4A_2$ , dos transiciones se encuentran permitidas por la regla de selección de espín:  $^4B_1 \leftarrow ^4A_2$  y  $^4B_2 \leftarrow ^4A_2$ . La banda observada se asigna a la transición  $^4B_2 \leftarrow ^4A_2$ , cuya inusual forma, dada por la presencia del hombro extendido hasta los 543 nm, ya fue reportada por Pietrzyk et ál. [88].

Las bandas que se localizan sobre los 227 nm ( $\epsilon = 21.740 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 268 nm ( $\epsilon = 35.180 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) en el espectro de absorción UV-visible del bis-(acetilacetonato) níquel(II) se deben a las transiciones intraligando del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , y la banda más intensa se corresponde a una TCML típica  $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ , que se puede apreciar sobre 300 nm ( $\epsilon = 49.200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Así mismo, este espectro muestra una banda de absorción débil a 637 nm ( $\epsilon = 450 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). En complejos de níquel(II),  $d^8$ , con simetría  $C_{2v}$  en un ambiente plano-cuadrado, con término espectroscópico del ion libre igual a  $^3F$ , y término del estado basal del ion en la molécula  $^3A_2$ , las tres transiciones permitidas son  $^3A_2 \leftarrow ^3A_2$ ,  $^3B_1 \leftarrow ^3A_2$  o  $^3B_2 \leftarrow ^3A_2$ , pero de acuerdo a su energía, la transición correspondiente a la banda observada se asignó como  $^3B_2 \leftarrow ^3A_2$ . Adicionalmente, es responsable del color turquesa que presenta el compuesto, ya que esto implica la absorción de luz naranja-rojo, reflejando la luz azul-verdosa.



**Figura 58:** Espectro de absorción electrónica UV-visible del bis-(acetilacetonato) níquel(II), ( $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), en diclorometano.

En el bis-acetilacetonato de cobre(II) la banda asignable a la transición del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  se localiza a 247 nm ( $\epsilon = 29.400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 307 nm ( $\epsilon = 49.150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). La banda débil sobre 654 nm ( $\epsilon = 433 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) corresponde a una transición  $d \rightarrow d$ . En complejos de cobre(II),  $d^9$ , con simetría  $C_{2v}$  en un ambiente plano-cuadrado, con término espectroscópico correspondiente a  $^3A_2$ , pueden presentarse tres transiciones permitidas por espín con la misma energía (triplemente degeneradas):  $^2A_2 \leftarrow ^2A_1$ ,  $^2B_1 \leftarrow ^2A_1$  y  $^2B_2 \leftarrow ^2A_1$  [115]. Justamente, esta absorción a 654 nm implica que el compuesto absorbe preferentemente luz naranja y refleja la luz azul, razón por la cual el aspecto del compuesto se corresponde con un color azul-grisáceo.



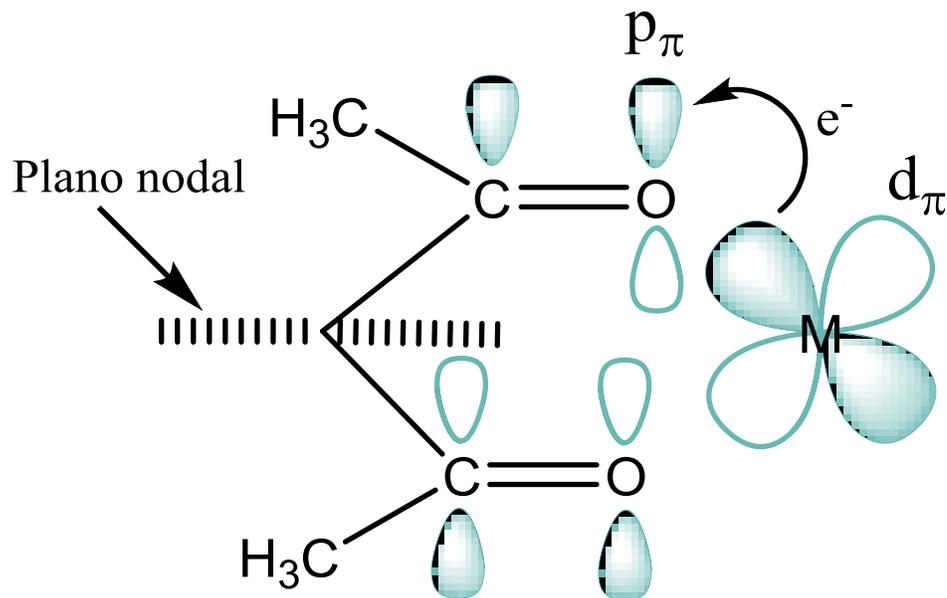
**Figura 59:** Espectro de absorción electrónica UV-visible del bis-(acetilacetonato) cobre(II), ( $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), en diclorometano.

**Tabla 17:** Bandas de absorción electrónica de los acetilacetonatos de metales de transición en estudio.

| Compuesto             | Configuración $d^n$ | $\lambda_{\text{máx}} \pi \rightarrow \pi^* (\text{K}),$<br>$\epsilon (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{máx}} d_{\pi} \rightarrow p_{\pi} (\text{K}),$<br>$\epsilon (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ | $\lambda_{\text{máx}} d \rightarrow d (\text{K}),$<br>$\epsilon (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ |
|-----------------------|---------------------|---|---|---|
| Cr(acac) <sub>3</sub> | 3                   | 39216 (22.240),<br>36900 (24.260)   | 30030 (33.060)  | 26316 (420),<br>17857 (89)  |
| Mn(acac) <sub>3</sub> | 4                   | 43476 (35.020)<br>38765 (38690)   | 31447 (43.420)  | 18182 (100)   |
| Fe(acac) <sub>3</sub> | 5                   | 42735 (36.800),<br>37037 (46.880)   | 28571 (16.453)  | 23094 (9.983),<br>13793 (136),<br>10256 (189)   |
| Fe(acac) <sub>2</sub> | 6                   | 40161 (37.600)<br>33785 (45.450)  | -   | 23641 (160)<br>18797 (220),   |
| Co(acac) <sub>3</sub> | 6                   | 43668 (39.740),<br>35587 (35.885)   | 30864 (27.100)  | 25000 (720),<br>16750 (560)   |
| Co(acac) <sub>2</sub> | 7                   | 43860 (49.400),<br>33557 (19.150)   | -   | 18416 (890)   |
| Ni(acac) <sub>2</sub> | 8                   | 44053 (21.740),<br>37313 (35.180)   | 33333 (49.200)  | 15699 (450)   |
| Cu(acac) <sub>2</sub> | 9                   | 40486 (29.400),<br>32573 (49.150)   | -   | 15291 (433)   |
| Sm(acac) <sub>3</sub> | *                   | 32786 (38.910)  | -   | -   |

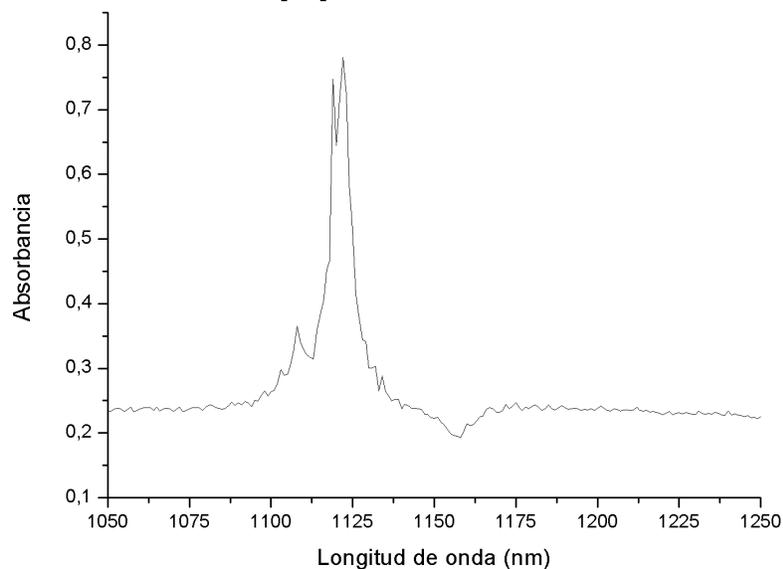
Un centímetro recíproco ( $\text{cm}^{-1}$ ) equivale a un Kaiser.

Observando la tabla 17, podemos apreciar que los iones metálicos trivalentes estudiados se vuelven más difíciles para oxidar a medida que avanzamos en la primera serie de transición, a excepción del Fe(III) y Co(III), cuya banda de transferencia de carga se desplaza hacia una menor energía. En el caso de los metales divalentes estudiados, que exhiben una banda de transferencia de carga, el comportamiento es opuesto, el avance a través de la primera serie de transición hace que los iones sean más fáciles de oxidar. Recordemos que las transferencias metal-ligando de carga implican la "oxidación" instantánea del ión metálico central, es decir, el electrón es transferido desde del metal al ligando (Fig.59) [35].



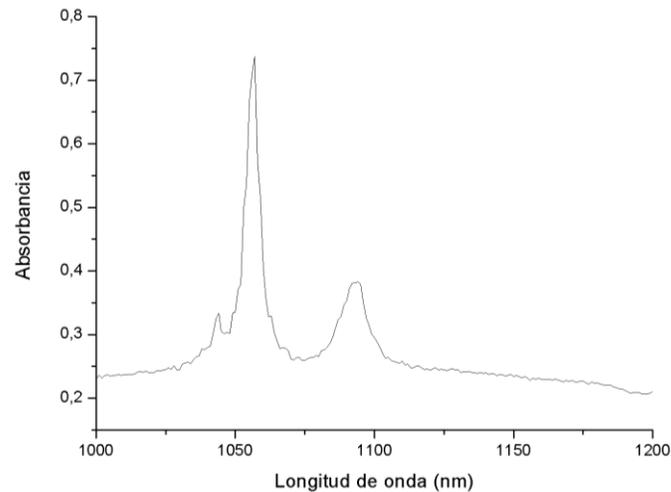
**Figura 60:** Diagrama metal-ligando transferencia de carga (MLTC) que involucra electrones en orbitales tipo  $d_{\pi}$  del metal y el orbital- $\pi^*$  del ligando.

Adicionalmente, pudieron llevarse a cabo estudios de absorción electrónica en la región del infrarrojo cercano (1000 nm a 2000 nm). En este sentido, el espectro del tris-(acetilacetato)manganeso(III) mostró una banda en 1125 nm, que podría relacionarse con una transición prohibida por espín del tipo  ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^5E_g$ , que para un complejo octaédrico  $d^4$  de campo bajo, alto espín, es la banda menos energética observada según el diagrama de Tanabe y Sugano y de acuerdo a la literatura [43].

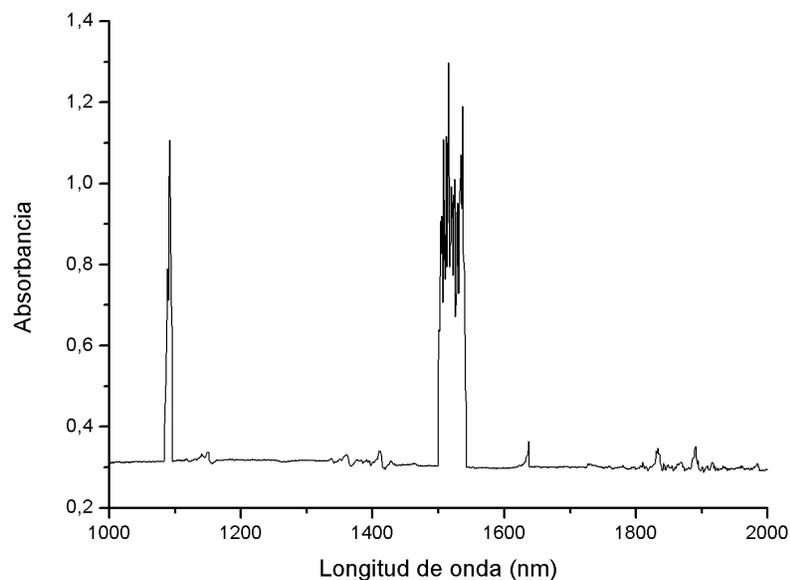


**Figura 61:** Espectro de absorción electrónica NIR del tris-(acetilacetato)manganeso(III), en etanol.

Por otra parte, el espectro del bis-(acetilacetionato) hierro(II), muestra dos bandas de absorción, la primera en 1059 nm y la segunda en 1093 nm. Burns et *ál.* han justificado la aparición de estas bandas prohibidas según las reglas de selección, para Fe(II) en ambiente plano cuadrado ( $C_{2v}$ ), proponiendo la formación, en disoluciones de solventes no coordinantes, de polímeros de coordinación de hierro(II) octaédrico ( $O_h$ ), lo cual es congruente con lo descrito por Cotton et *ál.*, que reporta la formación de especies tipo  $(\mu\text{-acac})_2\text{Fe}^{2+}_4$  [80]. Así mismo, las dos bandas que se observaron en el espectro del bis-(acetilacetionato) níquel(II) (Fig. 62), entorno a 1093 nm y 1507 nm, se asignaron también como transiciones correspondientes al Ni(II) en ambiente octaédrico, pero esta vez proponiendo la formación de polímeros de coordinación tipo  $(\mu\text{-acac})_2\text{Ni}^{2+}_3$  [77].



**Figura 62:** Espectro de absorción electrónica NIR del bis-(acetilacetionato) hierro(II), en diclorometano.

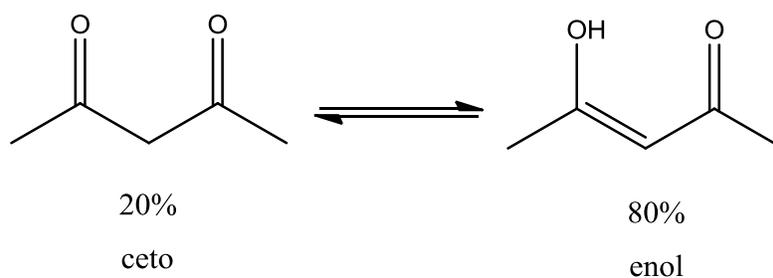


**Figura 63:** Espectro de absorción electrónica NIR del bis-(acetilacetionato) níquel (II), en diclorometano.

## ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (FT-IR).

La espectroscopia vibracional infrarroja permite el estudio de los fenómenos de vibración –tensión, flexión y deformación– de los enlaces en las moléculas, por absorción de un cuanto de radiación infrarroja, según la naturaleza molecular del analito. Estas vibraciones ocurren a frecuencias características, y se producen por variaciones en la simetría de los enlaces de grupos en las moléculas que posean un momento dipolar permanente. Esta es la razón por la cual esta técnica espectroscópica permite la identificación de diferentes grupos funcionales, así como cambios de simetría, tanto en moléculas orgánicas como en compuestos de coordinación. De igual manera, al formarse un compuesto de coordinación, cambia la estructura electrónica, y con ello las fuerzas de enlace del ligando (constantes de fuerza), modificándose la frecuencia de vibración de sus enlaces, que en algunos casos origina la aparición de nuevas bandas o la desaparición de otras, evidenciando la formación del complejo y proporcionando información incluso acerca del modo de coordinación del ligando y átomos donadores [116,117].

En el espectro IR del ligando acetilacetona (superior Fig. 65), se puede apreciar, en la región de mayor número de onda, las bandas correspondientes a los modos vibracionales que tienen lugar en los grupos metilo:  $\nu_{as}C-H$  sobre los 3005 y 2970  $cm^{-1}$  y  $\nu_sC-H$  sobre los 2924  $cm^{-1}$ . La bandas observada sobre los 3100  $cm^{-1}$  corresponden al modo de estiramiento  $\nu(=C-H)$  de la cadena insaturada. Los modos de estiramiento  $\nu C-CH_3$  se observaron alrededor de los 956  $cm^{-1}$  y las que aparecen sobre los 1360 y 1423  $cm^{-1}$  se corresponden a las deformaciones simétricas  $\delta_sCH_3$  y asimétricas  $\delta_{as}CH_3$  –en el plano y fuera del plano–, respectivamente. La banda sobre los 1156  $cm^{-1}$  tiene como origen las deformaciones en el plano  $\delta_{as}CH$ , y la observada sobre los 1001  $cm^{-1}$  en el balanceo  $\rho CH_3$ , mientras sobre los 780  $cm^{-1}$  se muestra la banda que corresponde a los estiramientos  $\nu C-CH_3$  y  $\nu C-H$  fuera del plano. Las bandas entre 700 y 600  $cm^{-1}$  tienen origen en las vibraciones de torsión y deformación  $\tau(=C-H)$  y  $\pi(=C-H)$  respectivamente del sistema olefínico deslocalizado, de la forma enólica (Fig.64).



**Figura 64:** Tautomerismo ceto-enólico en la acetilacetona.

Las bandas intensas que entorno a los  $1728\text{ cm}^{-1}$  (desdoblada hasta  $1710\text{ cm}^{-1}$ ) y  $1634\text{ cm}^{-1}$  son asignables a la combinación de los modos de vibración asimétricos de los enlaces carbonílicos y olefínicos  $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O} + \nu_{\text{as}}\text{C}=\text{C}$  –a mayor número de onda– y simétricos  $\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{O} + \nu_{\text{s}}\text{C}=\text{C}$  –a menor número de onda–, con alguna contribución de su misma deformación. En las  $\beta$ -dicetonas es característico que la banda sobre los  $1700\text{cm}^{-1}$  –principal contribución de la forma cetónica– sea aguda, y la que se ubica en la región de los  $1600\text{ cm}^{-1}$ , sea más ancha como una característica de la forma enólica, que existen en equilibrio en estos compuestos. Por esta misma razón, la banda ancha sobre los  $3500\text{ cm}^{-1}$  se debe al estiramiento  $\nu\text{O-H}$  en la forma enólica (superior Fig.64).

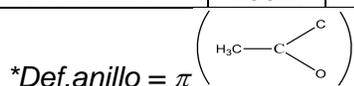
En la Tabla18 se presentan las bandas de absorción en los espectros de absorción en el infrarrojo de la serie de acetilacetatos metálicos preparados, y un promedio de las frecuencias de absorción de los compuestos preparados por los distintos métodos propuestos (Fig. 65 a 67). Como se puede apreciar, un grupo de vibraciones son sensibles a la naturaleza del centro metálico –las observadas en la zona de  $1600 - 1500\text{ cm}^{-1}$  y  $700 - 400\text{ cm}^{-1}$ – y un grupo de bandas comunes, al espectro del ligando acetilacetona, que han sufrido un fuerte desplazamiento tras la coordinación como consecuencia de la formación del enlace covalente coordinado. Las dos bandas intensas que aparecen alrededor de los  $1590 - 1510\text{ cm}^{-1}$ , se corresponden a las combinaciones de las vibraciones de estiramiento  $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O} + \nu_{\text{as}}\text{C}=\text{C}$  –a mayor número de onda– y  $\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{O} + \nu_{\text{s}}\text{C}=\text{C}$  –a menor número de onda–, para los enlaces carbonílicos y olefínicos en el anillo quelato. Las bandas en  $684$  y  $654\text{ cm}^{-1}$  en la serie de complejos, se atribuyen a la deformación del anillo quelato, con cierta probabilidad de combinación con las vibraciones de estiramiento metal-oxígeno en el sitio de coordinación  $\nu\text{M-O}$ , ya que estos modos vibracionales originan bandas en la zona desde los  $595$  a  $450\text{ cm}^{-1}$ .

Sobre la base del carácter pseudoaromático del anillo quelato, propuesto por Kitaigorodskii et ál. quienes estudiaron los desplazamientos químicos observados en el  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  y  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  [38], lo que fue corroborado por Cramer et ál. con evidencia sobre la base del mecanismo de desplazamiento por contacto paramagnético (*contact shift* por sus siglas en inglés) en el  $\text{Ni}(\text{acac})_3\text{ClO}_4$  [118], la vibración de estiramiento  $\nu(\text{C-H})$  se ha asignado sobre los  $3080\text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, los grupos metilo dan lugar a vibraciones de tensión  $\nu\text{C-H}$  en la región de  $2995$  y  $2965\text{ cm}^{-1}$  (anti-simétricas) y  $2920\text{ cm}^{-1}$  (simétricas). Las deformaciones  $\delta\text{C-H}$  pueden observarse en la región de  $1354 - 1405\text{ cm}^{-1}$  (simétricas) y  $1426 - 1465\text{ cm}^{-1}$  (antisimétricas).

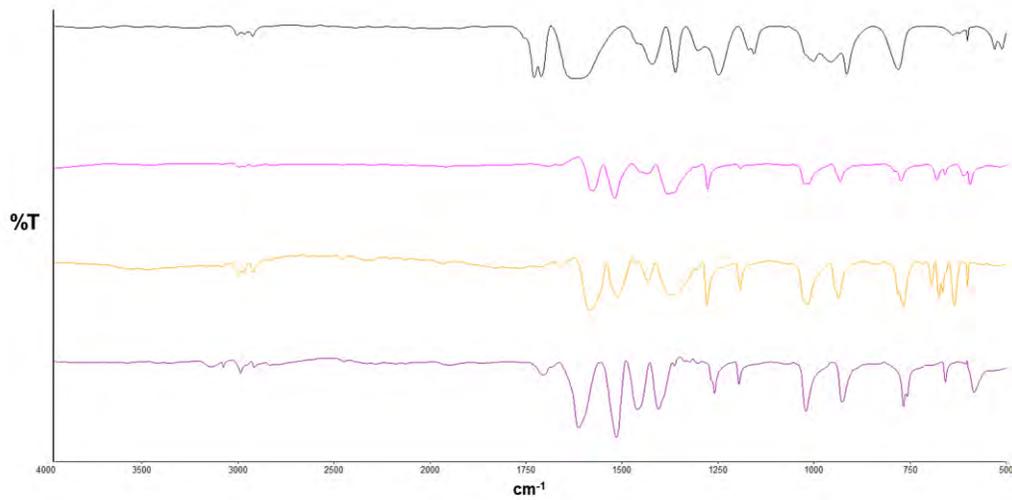
Los modos de estiramiento  $\nu\text{C}=\text{C}$  con combinación del modo de estiramiento  $\nu\text{C}=\text{O}$  se asignaron como las bandas sobre los  $937 - 929\text{ cm}^{-1}$  y  $801 - 764\text{ cm}^{-1}$  mientras el modo  $\nu\text{C-H}$  (en el plano) origina bandas en la zona  $1279 - 1258\text{ cm}^{-1}$ . La banda originada por la deformación del sistema olefínico en el anillo  $\delta(\text{C-H})$  aparece en la zona comprendida entre  $1200 - 1188\text{cm}^{-1}$ , el balanceo  $\rho\text{CH}_3$  puede observarse en la región de  $1023 - 1015\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabla 18:** Asignación de las bandas y frecuencias observadas en los espectros IR obtenidos para la serie de acetilacetatos metálicos preparados.

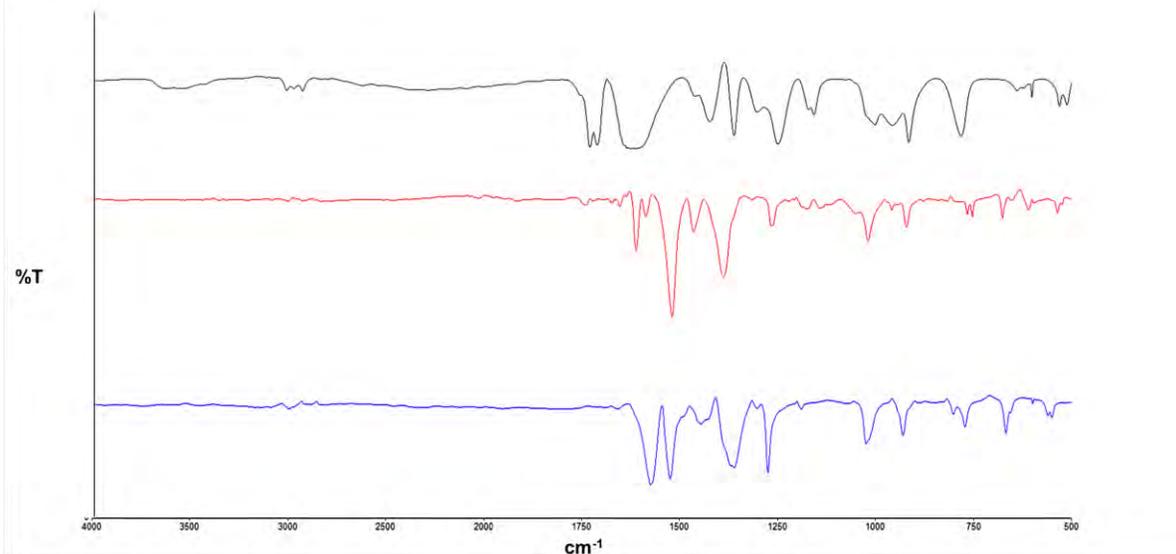
| Banda/<br>Compuesto                         | Cu <sup>2+</sup>       | Ni <sup>2+</sup>       | Co <sup>2+</sup>     | Cr <sup>3+</sup>       | Co <sup>3+</sup>       | Fe <sup>3+</sup>       | Fe <sup>2+</sup>       | Mn <sup>3+</sup>       | Sm <sup>3+</sup>       |
|---|------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $\nu_{as}(\dot{-}C-H)$                      | 3075 <i>d</i>          | 3076 <i>d</i>          | 3075 <i>d</i>        | 3083 <i>d</i>          | 3081 <i>d</i>          | 3077 <i>d</i>          | 3077 <i>d</i>          | 3077 <i>d</i>          | 3078 <i>d</i>          |
| $\nu_{as}(C-H)$                             | 2994-<br>2960 <i>d</i> | 2988-<br>2965 <i>d</i> | 2989 <i>d</i>        | 2993-<br>2964 <i>d</i> | 2997-<br>2969 <i>d</i> | 2996-<br>2970 <i>d</i> | 2996-<br>2973 <i>d</i> | 2990-<br>2961 <i>d</i> | 2992-<br>2960 <i>d</i> |
| $\nu_{as}(C-H)$                             | 2927 <i>d</i>          | 2920 <i>d</i>          | 2917 <i>d</i>        | 2921 <i>d</i>          | 2921 <i>d</i>          | 2923 <i>d</i>          | 2919 <i>d</i>          | 2928 <i>d</i>          | 2928 <i>d</i>          |
| $\nu_{as}(C\dot{-}O) + \nu_{as}(C\dot{-}C)$ | 1579 <i>f</i>          | 1590 <i>f</i>          | 1580 <i>f</i>        | 1580 <i>f</i>          | 1585 <i>f</i>          | 1575 <i>f</i>          | 1571 <i>f</i>          | 1588 <i>f</i>          | 1611 <i>f</i>          |
| $\nu_s(C\dot{-}O)$ y $\nu_s(C\dot{-}C)$     | 1527 <i>f</i>          | 1515 <i>f</i>          | 1519 <i>f</i>        | 1519 <i>f</i>          | 1512 <i>f</i>          | 1523 <i>f</i>          | 1524 <i>f</i>          | 1522 <i>f</i>          | 1517 <i>f</i>          |
| $\delta_{as}(CH_3)$                         | 1465 <i>f</i>          | 1460 <i>f</i>          | 1464 <i>f</i>        | 1429 <i>f</i>          | 1434 <i>f</i>          | 1446 <i>f</i>          | 1437 <i>f</i>          | 1429 <i>f</i>          | 1466 <i>f</i>          |
| $\delta_s(CH_3)$                            | 1354 <i>f</i>          | 1405 <i>f</i>          | 1398 <i>f</i>        | 1381 <i>f</i>          | 1374 <i>f</i>          | 1360 <i>f</i>          | 1372 <i>f</i>          | 1375 <i>f</i>          | 1390 <i>f</i>          |
| $\nu_s(C-CH_3) + \nu_s(C-H)$                | 1276 <i>f</i>          | 1258 <i>f</i>          | 1261 <i>f</i>        | 1277 <i>f</i>          | 1279 <i>f</i>          | 1274 <i>f</i>          | 1273 <i>f</i>          | 1278 <i>f</i>          | 1266 <i>f</i>          |
| $\delta(\dot{-}C-H) + \nu(C-CH_3)$          | 1190 <i>d</i>          | 1197 <i>d</i>          | 1200 <i>d</i>        | 1192 <i>d</i>          | 1192 <i>d</i>          | 1188 <i>d</i>          | 1188 <i>d</i>          | 1185 <i>d</i>          | 1176 <i>d</i>          |
| $\rho(CH_3)$                                | 1023 <i>m</i>          | 1022 <i>m</i>          | 1020 <i>m</i>        | 1015 <i>m</i>          | 1016 <i>m</i>          | 1023 <i>m</i>          | 1024 <i>m</i>          | 1017 <i>m</i>          | 1018 <i>m</i>          |
| $\nu_s(C\dot{-}C) + \nu C\dot{-}O$          | 937 <i>m</i>           | 932 <i>m</i>           | 930 <i>m</i>         | 932 <i>m</i>           | 935 <i>m</i>           | 930 <i>m</i>           | 929 <i>m</i>           | 920 <i>m</i>           | 921 <i>m</i>           |
| $\nu(C-CH_3) + \pi(CH)$                     | 782 <i>m</i>           | 767 <i>m</i>           | 768 <i>m</i>         | 774 <i>m</i>           | 781-<br>772 <i>m</i>   | 801-<br>771 <i>m</i>   | 800-<br>770 <i>m</i>   | 802-<br>775 <i>m</i>   | 776-<br>753 <i>m</i>   |
| Def. anillo*                                | 685-<br>653 <i>m</i>   | 659 <i>m</i>           | 673-<br>613 <i>m</i> | 680-<br>658 <i>m</i>   | 694-<br>635 <i>m</i>   | 667-<br>622 <i>m</i>   | 665 <i>m</i>           | 685-<br>654 <i>m</i>   | 676 <i>d</i>           |
| Def. anillo* + $\nu(MO)$                    | 601 <i>m</i>           | 583 <i>m</i>           | 569 <i>m</i>         | 594 <i>m</i>           | 600 <i>m</i>           | 559-<br>548 <i>m</i>   | 560-<br>548 <i>m</i>   | 559-<br>550 <i>m</i>   | 605 <i>d</i>           |
| $\nu(C-CH_3) + \nu(MO)$                     | 455 <i>m</i>           | 453 <i>m</i>           |                      | 513-<br>355 <i>m</i>   | 466-<br>384 <i>m</i>   | 433 <i>m</i>           | 435 <i>m</i>           | 434 <i>m</i>           | 536 <i>d</i>           |
| Def. anillo*                                | 433 <i>m</i>           | 425 <i>m</i>           | 422 <i>m</i>         | 415 <i>m</i>           | 431 <i>m</i>           |                        |                        |                        |                        |



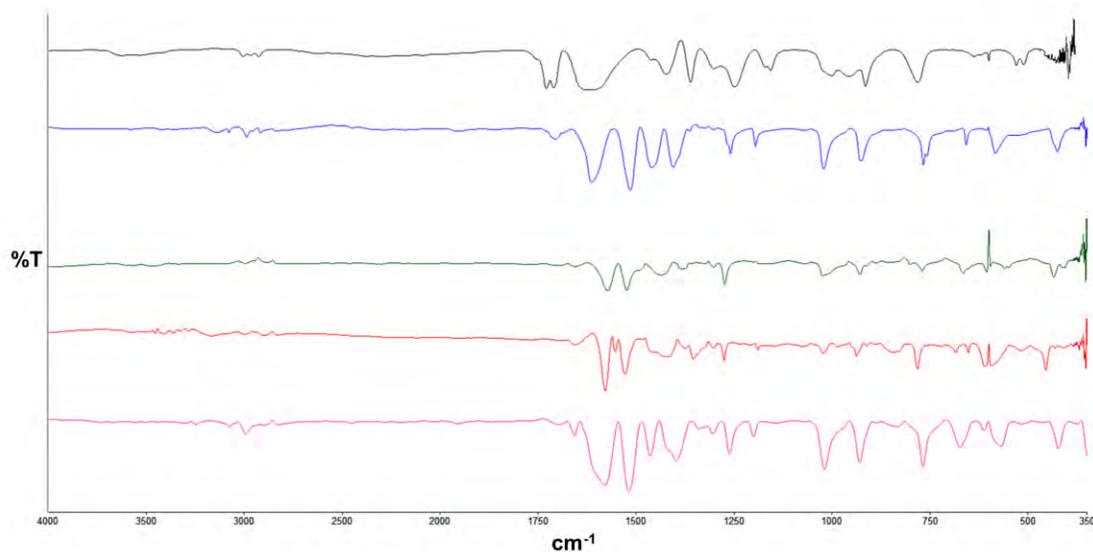
Intensidades: *f*=fuerte; *m*=media; *d*=débil



**Figura 65:** Espero IR del ligando acetilacetona (-), tris-(acetilacetonato) cromo(III) (-), tris-(acetilacetonato) cobalto(III) (-), tris-(acetilacetonato) manganeso(III) (-)



**Figura 66:** Espero IR del ligando acetilacetona (-), tris acetilacetonato de hierro (-), tris.acetilacetonato de samario (III) (-)

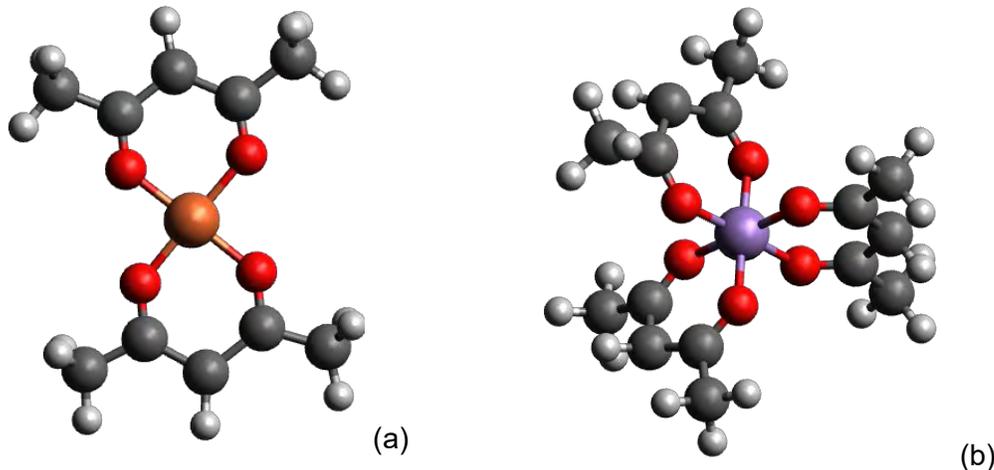


**Figura 67:** Espectro IR del ligando acetilacetona (-), bis-(acetilacetonato) de cobalto (-), bis-(acetilacetonato) cobre(II) (-), bis-(acetilacetonato) hierro(II) (-), bis-(acetilacetonato) níquel(II) (-).

## CÁLCULO COMPUTACIONAL

La química computacional se basa en la resolución de las ecuaciones matemáticas descritas por la mecánica cuántica y la construcción de los modelos moleculares –mecánica molecular– para resolver fenómenos químicos, contribuyendo a una mejor comprensión de estos sistemas, lo cual hace de estas metodologías una importante herramienta que respalda investigaciones experimentales e incluso alcanza a predecir algunos de sus resultados [119,120,].

En nuestro caso, aspectos de la estructura molecular como disposiciones geométricas, energías relativas, frecuencias de vibración y propiedades moleculares de interés, fueron calculados para la serie de acetilacetونات metálicos en estudio haciendo uso de los métodos PM7.



**Figura 68:** Estructura de mínima energía optimizada mediante Mecánica Molecular, para los complejos (a) bis-acetilacetonato de metal (II) y (b) tris-acetilacetonato de metal (III).

En general, el grupo puntual, en el caso de los compuestos bis-acetilacetonato de metal(II) (Fig. 68a) es  $C_{2v}$ , mientras que en los compuestos tris-acetilacetonato de metal(III) (Fig. 68b) es  $D_3$ . Algunos otros parámetros de importancia calculados para las moléculas en estudio se presentan en la Tabla 19.

**Tabla 19:** Propiedades calculadas para la serie de acetilacetonatos metálicos en estudio, con el método semi-empírico PM7.

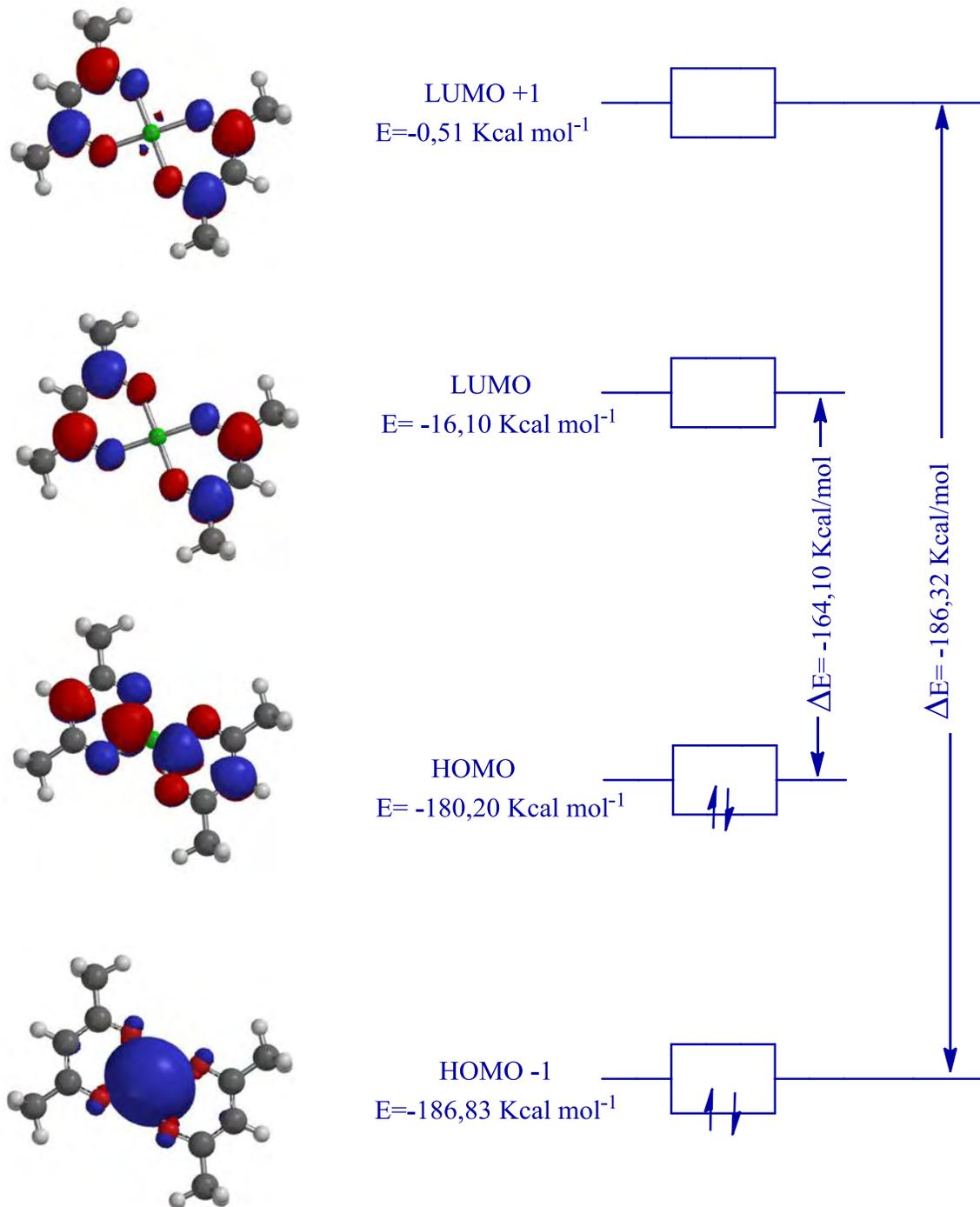
| Propiedad/<br>Complejo                               | Cr(III) | Fe(II)   | Fe(III)  | Co(II)   | Co(III) | Ni(II)   | Cu(II)   | Sm(III) |
|--|---------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|---------|
| Energía de<br>Formación<br>(kcal mol <sup>-1</sup> ) | -364,28 | -184,82  | -325,08  | -138,15  | -300,73 | -180,75  | -171,04  | -211,66 |
| $E_{HOMO}$<br>(kcal mol <sup>-1</sup> )              | -179,99 | -180,20  | -198,04* | -168,09* | -150,31 | -148,40  | -215,69* | -218,64 |
| $E_{LUMO}$<br>(kcal mol <sup>-1</sup> )              | -5,29   | -0,51    | -16,00   | -7,82    | -25,41  | -11,99   | -268,55  | -11,12  |
| Momento<br>dipolar<br>(Debye)                        | 0,791   | 0,225    | 0,232    | 0,205    | 0,154   | 0,442    | 0,416    | 0,060   |
| Área<br>COSMOS<br>(Å <sup>2</sup> )                  | 342,49  | 259,03   | 333,16   | 261,05   | 343,20  | 256,14   | 256,58   | 378,05  |
| Volumen<br>COSMOS<br>(Å <sup>3</sup> )               | 386,85  | 264,94   | 376,95   | 268,86   | 382,67  | 256,45   | 254,61   | 401,31  |
| Grupo<br>Puntual                                     | $D_3$   | $C_{2v}$ | $D_3$    | $C_{2v}$ | $D_3$   | $C_{2v}$ | $C_{2v}$ | $D_3$   |

(\*)= se trata de  $E_{SOMO}$ , la Energía de un Orbital Molecular ocupado por un solo electrón.

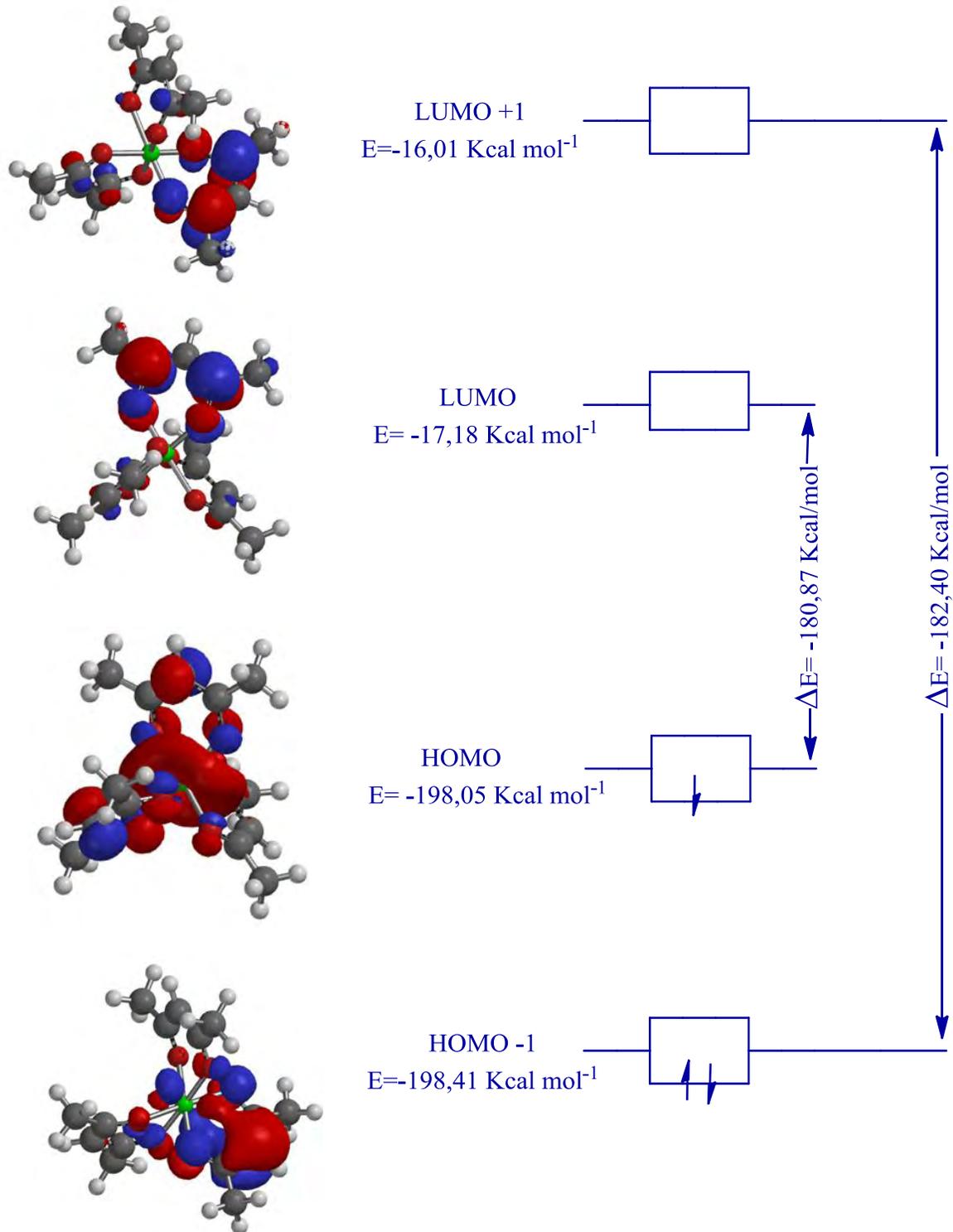
Los valores para la entalpía de formación revelan información acerca de la facilidad con la cual se rompen los enlaces en los reactivos y se forman nuevos enlaces en los productos. En general, compuestos que presentan alta energía (calor) de formación, implican el rompimiento de enlaces fuertemente covalentes, mientras una menor energía de formación se traduce en el rompimiento de enlaces más débiles. En este sentido, el orden del balance energético sería en lo que respecta al calor de formación sería  $\text{Cr}(\text{acac})_3 > \text{Fe}(\text{acac})_3 > \text{Co}(\text{acac})_3 > \text{Sm}(\text{acac})_3 > \text{Fe}(\text{acac})_2 > \text{Ni}(\text{acac})_2 > \text{Cu}(\text{acac})_2 > \text{Co}(\text{acac})_2$ . Como se puede apreciar, los metales en estado de oxidación 3+ siguen el mismo orden que se observa al avanzar en la primera serie de transición desde el cromo hasta el cobalto, en el caso de los acetilacetonatos de metales 2+ el orden es consistente con la excepción del cobalto(II), que es un  $d^7$ , donde pueden influir factores de naturaleza magnética asociados con el hecho de que puede ser de alto o bajo espín.

En las Figuras 71 a 82 se observan las superficies de los orbitales moleculares de frontera tanto ocupado de mayor energía como desocupado de menor energía –HOMO y LUMO, por sus siglas en inglés– para la serie de acetilacetonatos metálicos en estudio. A partir de ellos se puede deducir (Tabla 19) que la brecha energética entre los orbitales HOMO - LUMO es menor en los complejos de Co(II) y Cu(II), lo cual justifica algunas transiciones electrónicas a menor energía frente a compuestos similares con distintos centros metálicos.

En este sentido, una transición electrónica implica que electrones ubicados en los orbitales HOMO de la molécula se desplazan hasta ocupar los orbitales LUMO de la molécula. El HOMO es el orbital que actúa como donador de electrones y el LUMO el orbital que actúa, en consecuencia, como aceptor de electrones, y la brecha energética entre ellos es también responsable de la estabilidad molecular [121,122]. En total, se estudiaron en detalle cuatro orbitales moleculares importantes: el segundo orbital molecular ocupado de más alta energía [HOMO-1] y el orbital molecular ocupado de más alta energía [HOMO], el orbital desocupado de más baja energía [LUMO] y el segundo orbital desocupado de más baja energía [LUMO+1] (Fig.69 y 70). En particular, para el compuesto de hierro(II) las correspondientes energías encontradas fueron respectivamente: -186,84; -180,20; -16,10 y -0,51  $\text{Kcal mol}^{-1}$ , y para el compuesto de hierro(III) las correspondientes energías encontradas fueron -198,05 y -198,41; -198,05; -17,18 y -16,01  $\text{Kcal mol}^{-1}$ . Como consecuencia, los intervalos de energía ( $\Delta E$ ) entre [HOMO – LUMO] y [HOMO-1 – LUMO+1] son -164,10 y -186,32  $\text{Kcal mol}^{-1}$  en el compuesto de hierro(II) y -180,87 y -182,40  $\text{Kcal mol}^{-1}$  en el compuesto de hierro(III), respectivamente. Además, la presencia de un electrón desapareado en el HOMO en el complejo de hierro(III), así como en los compuestos de Co(II) y Cu(II), se muestra con la descripción del orbital molecular ocupado por sólo un electrón (SOMO, por sus siglas en inglés) con la coexistencia de la configuración  $\alpha$  y  $\beta$ , de acuerdo a la configuración del espín.



**Figura 69:** Diagrama de niveles de energía calculado para la estructura HOMO-LUMO en el compuesto Fe(acac)<sub>2</sub>.



**Figura 70:** Diagrama de niveles de energía calculado para la estructura ( $\alpha$ ) HOMO-LUMO en el compuesto  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .

Formalmente, la energía de ionización (**EI**) está relacionada con la energía necesaria para sustraer el electrón más externo al sistema, mientras que la afinidad electrónica (**AE**) se relaciona con la energía que se libera al adicionar un electrón al sistema [123]. Como consecuencia, la **EI** se relaciona con la energía del orbital HOMO y la **AE** con la energía del orbital LUMO. La energía de los orbitales de frontera de estas moléculas en términos de energía de ionización y afinidad electrónica [124] son:

$$\begin{aligned} \mathbf{EI} &= - \mathbf{E}_{\text{HOMO}} \\ \mathbf{AE} &= - \mathbf{E}_{\text{LUMO}} \end{aligned}$$

Por otra parte, la electronegatividad absoluta ( $\mathbf{X}_{abs}$ ) y la dureza absoluta ( $\mathbf{\eta}$ ) están relacionados con estos términos – **EI** y **AE** – [125] como se indica a continuación:

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_{abs} &= (\mathbf{EI} + \mathbf{AE}) / 2 = (\mathbf{E}_{\text{HOMO}} + \mathbf{E}_{\text{LUMO}}) / 2 \\ \mathbf{\eta} &= (\mathbf{EI} - \mathbf{AE}) / 2 = (\mathbf{E}_{\text{HOMO}} - \mathbf{E}_{\text{LUMO}}) / 2 \end{aligned}$$

Así, las moléculas duras se caracterizan por presentar una gran brecha energética HOMO-LUMO mientras que en las moléculas suaves, esta brecha es pequeña [126]. Las estructuras HOMO-LUMO con el diagrama de niveles de energía y su correspondiente brecha energética –**GAP**, por sus siglas en inglés– de los complejos de hierro(II) y hierro(III) se muestran en las figuras 45 y 46, respectivamente.

Otras propiedades importantes relacionadas con el momento dipolar y la dureza de las moléculas son el índice de electrofilicidad ( $\mathbf{\omega}$ ) y la suavidad global ( $\mathbf{S}$ ), que se muestran en las ecuaciones a continuación:

$$\begin{aligned} \mathbf{\omega} &= \mu^2 / 2\mathbf{\eta} \\ \mathbf{S} &= 1 / \mathbf{\eta} \end{aligned}$$

Estos indicadores globales caracterizan las especies moleculares como un todo, bajo la consideración de las propiedades electrónicas intrínsecas del sistema que indican su disponibilidad a sufrir un cambio químico. La dureza absoluta ( $\mathbf{\eta}$ ) se refiere a una resistencia del sistema a la transferencia de carga, en consecuencia, sugiere la estabilidad del sistema y el índice de electrofilicidad ( $\mathbf{\omega}$ ) es una medida de la estabilización energética del sistema cuando adquiere una carga adicional que proviene del medio externo, es decir, mide la tendencia de un sistema a capturar electrones, mientras que la suavidad ( $\mathbf{S}$ ), es el recíproco de la dureza y constituye un concepto útil para la predicción de la reactividad química. Las moléculas blandas sufren cambios en su densidad electrónica más fácilmente que las moléculas duras y por ende, son más reactivas [127]. En general, se puede decir que el incremento en la suavidad se asocia con el incremento de la reactividad química mientras que la dureza está relacionada con la disminución de la reactividad química y la electronegatividad absoluta ( $\mathbf{X}_{abs}$ ) mide la habilidad para atraer electrones hacia sí misma. Los indicadores globales calculados para los compuestos en estudio se muestran en la tabla 20.

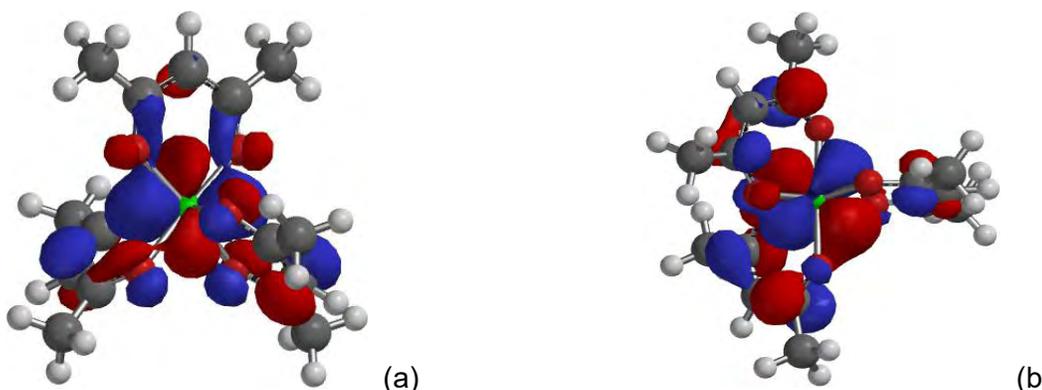
**Tabla 20:** Electronegatividad absoluta ( $X_{abs}$ ), dureza absoluta ( $\eta$ ), índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) y suavidad global ( $S$ ) de la serie de acetilacetonatos en estudio.

| Acetilacetonato de | $X_{abs}$ | $\eta$  | $\omega$ ( $\times 10^{-3}$ ) | $S$ ( $\times 10^{-2}$ ) |
|--------------------|-----------|---------|-------------------------------|--------------------------|
| Cr (III)           | -92,64    | -87,35  | -3,38                         | -1,15                    |
| Fe (II)            | -90,34    | -89,85  | -0,28                         | -1,11                    |
| Fe (III)           | -107,02   | -91,02  | -0,30                         | -1,10                    |
| Co (II)            | -87,96    | -80,14  | -0,26                         | -1,25                    |
| Co (III)           | -87,86    | -62,45  | -0,19                         | -1,60                    |
| Ni (II)            | -80,15    | -68,66  | -1,42                         | -1,46                    |
| Cu (II)            | -113,72   | -101,97 | -0,01                         | -0,98                    |
| Sm (III)           | -114,88   | -103,76 | -0,02                         | -0,96                    |

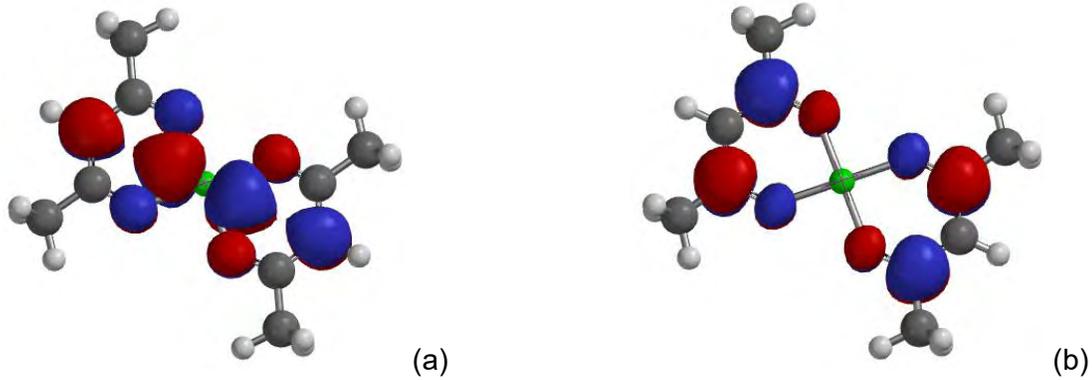
Los resultados de la tabla 20 permiten ordenar las moléculas en estudio, en función de su suavidad ( $S$ ):  $\text{Sm}(\text{acac})_3 > \text{Cu}(\text{acac})_2 > \text{Fe}(\text{acac})_2 > \text{Fe}(\text{acac})_3 > \text{Cr}(\text{acac})_3 > \text{Co}(\text{acac})_2 > \text{Ni}(\text{acac})_2 > \text{Co}(\text{acac})_3$ . En este sentido, las especies más suaves sufren cambios en su densidad electrónica con mayor facilidad (serían más blandas según la escala de Pearson), que las moléculas menos suaves (que serían más duras según la escala de Pearson), por lo que resultan mucho más reactivas [46]. En general, se puede decir que el incremento en la suavidad se asocia con un incremento de la reactividad química, mientras que la dureza se relaciona con la disminución de dicha reactividad.

En los compuestos en estudio, la superficie HOMO se localiza principalmente en la región de coordinación metal-oxígeno con cierta localización en la superficie del ligando acetilacetonato, mientras que LUMO está principalmente deslocalizado en el ligando.

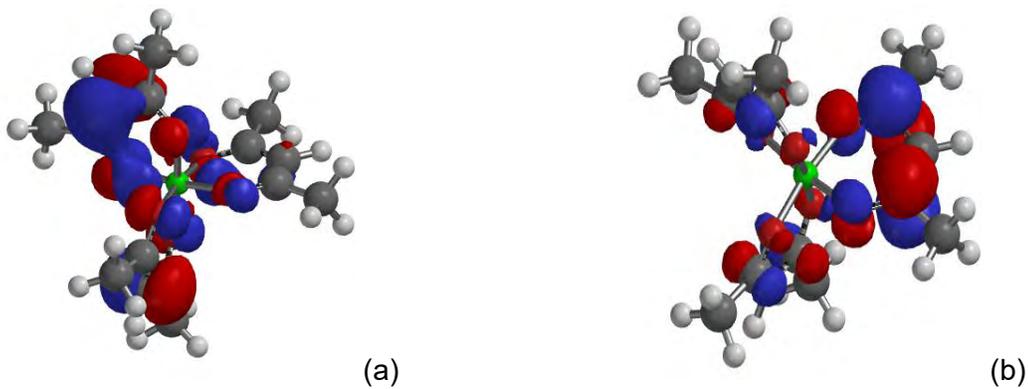
Ya se ha observado en compuestos semejantes un considerable efecto luminescente [128,129,130] donde el ligando acetilacetonato contribuye considerablemente con la transferencia de energía como centro dador hacia el centro aceptor [131]. La inspección de las superficies de los orbitales moleculares (Fig. 71 - 82) sugiere la posibilidad de observar un efecto luminescente en los compuestos en estudio.



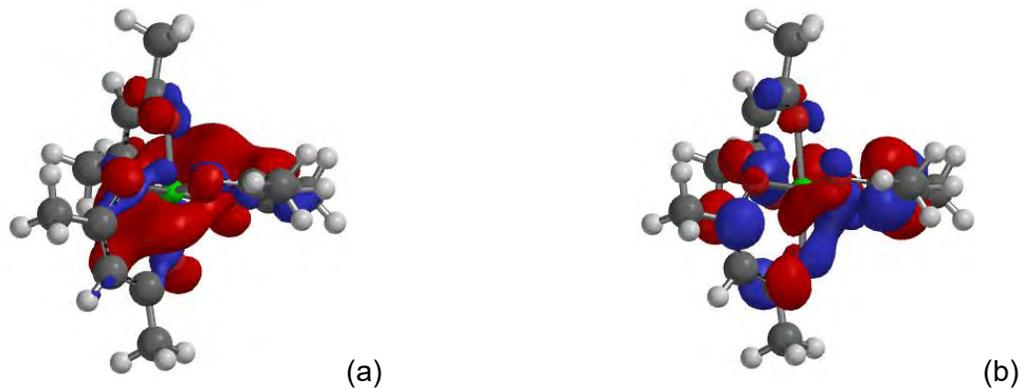
**Figura 71:** Superficie de los orbitales moleculares de frontera HOMO (a) y LUMO (b) calculada para  $\text{Cr}(\text{acac})_3$



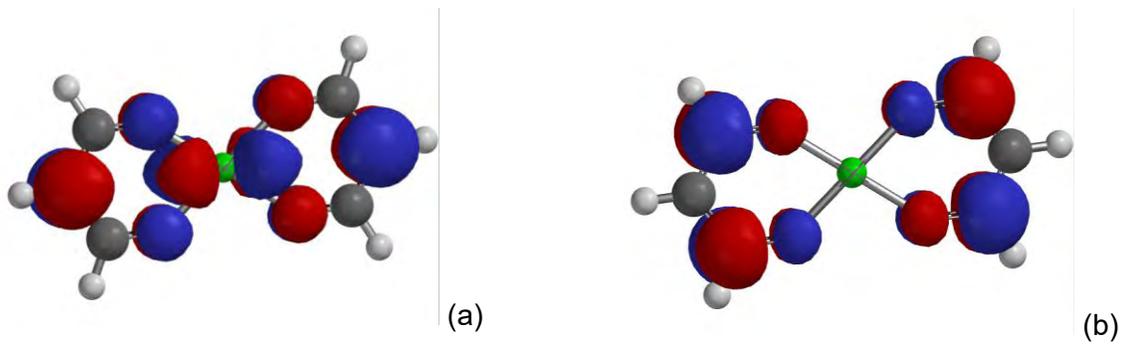
**Figura 72:** Superficie de los orbitales moleculares de frontera HOMO (a) y LUMO (b) calculada para  $\text{Fe}(\text{acac})_2$



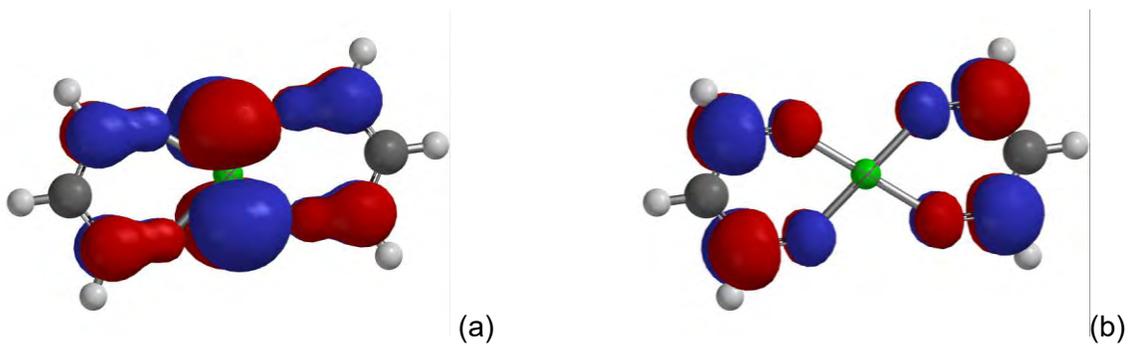
**Figura 73:** Superficie de los orbitales moleculares de frontera ( $\alpha$ ) HOMO (a) y LUMO (b) calculada para  $\text{Fe}(\text{acac})_3$



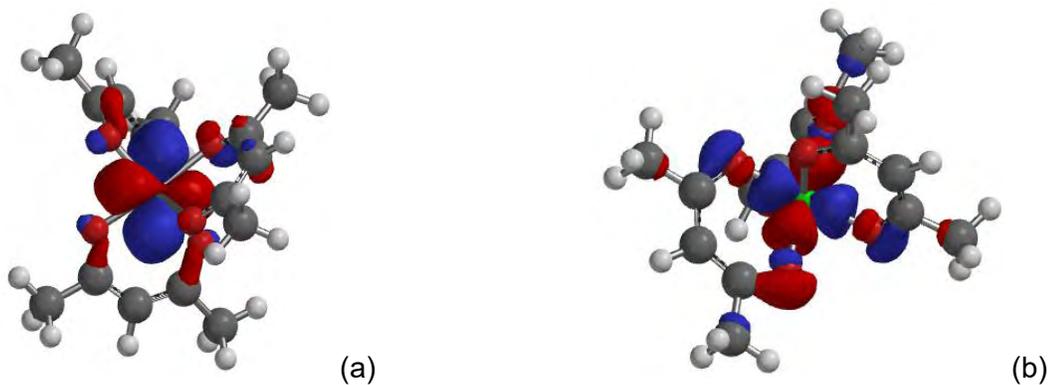
**Figura 74:** Superficie de los orbitales moleculares de frontera ( $\beta$ ) HOMO (a) y LUMO (b) calculada para  $\text{Fe}(\text{acac})_3$



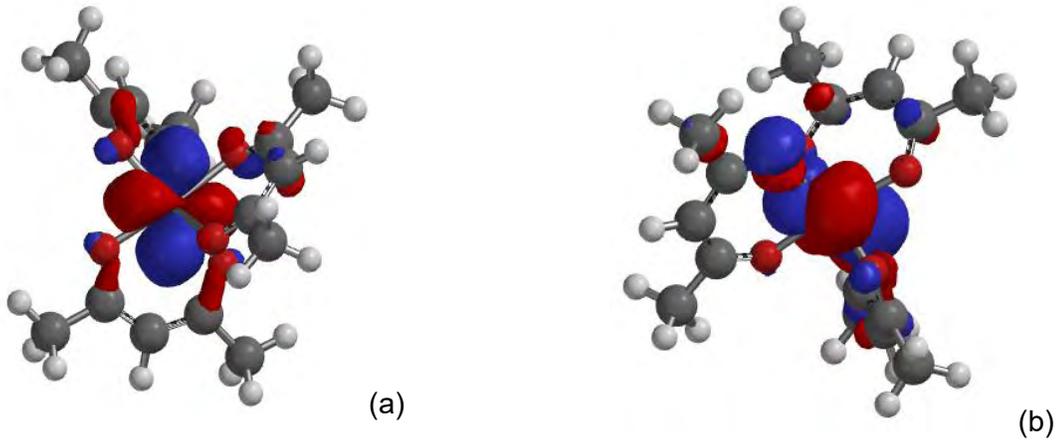
**Figura 75:** Superficie de los orbitales moleculares de frontera ( $\alpha$ ) HOMO (a) y LUMO (b) calculada para el  $\text{Co}(\text{acac})_2$



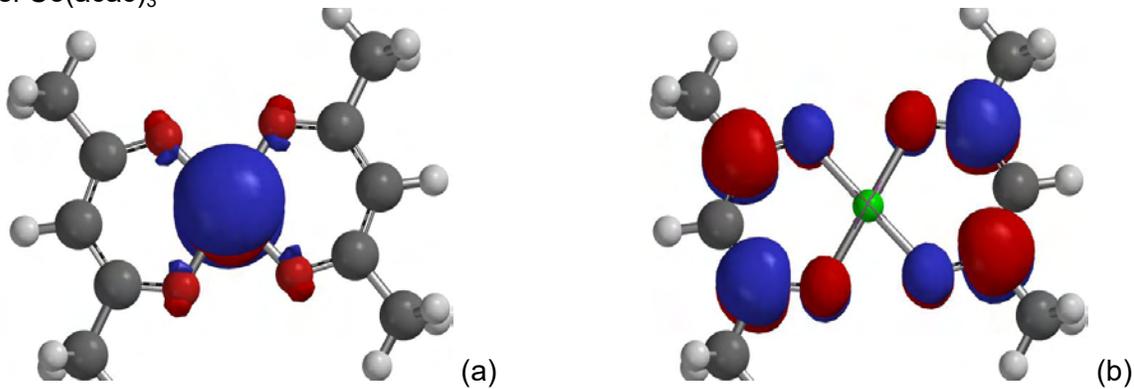
**Figura 76:** Superficie de los orbitales moleculares de frontera ( $\beta$ ) HOMO (a) y LUMO (b) calculada para el  $\text{Co}(\text{acac})_2$



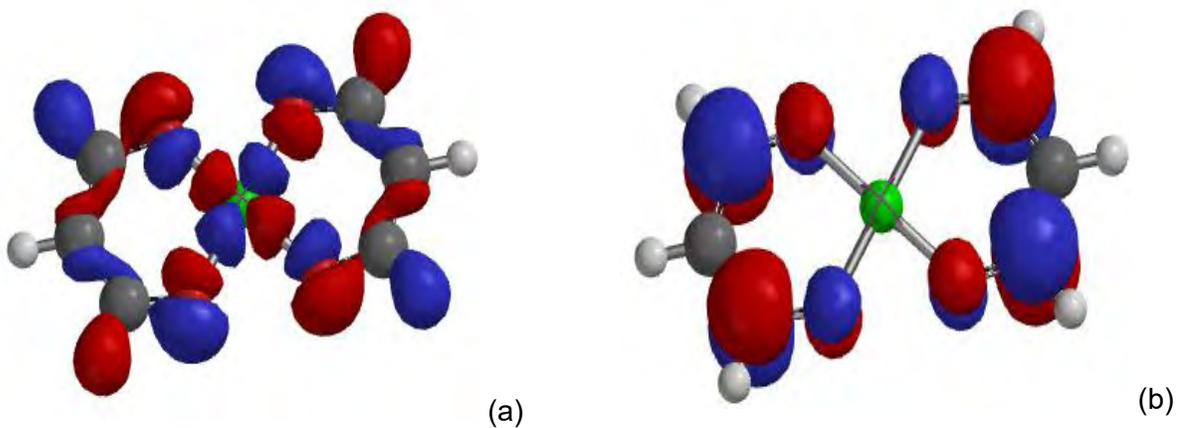
**Figura 77:** Superficie de los orbitales moleculares de frontera HOMO (a) y LUMO (b) calculada para el  $\text{Co}(\text{acac})_3$



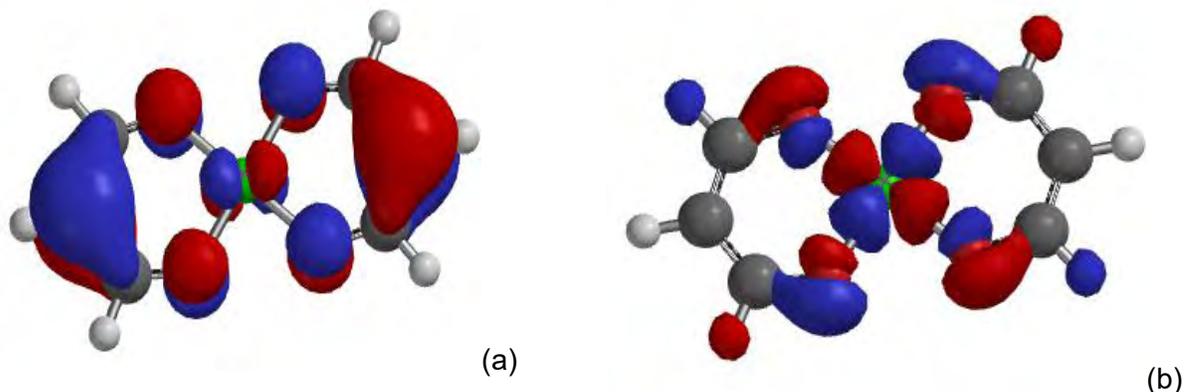
**Figura 78:** Superficie de los orbitales moleculares de frontera HOMO (a) y LUMO (b) calculada para el  $\text{Co}(\text{acac})_3$



**Figura 79:** Superficie de los orbitales moleculares de frontera HOMO (a) y LUMO (b) calculada para  $\text{Ni}(\text{acac})_2$



**Figura 80:** Superficie de los orbitales moleculares de frontera ( $\alpha$ ) HOMO (a) y LUMO (b) calculada para  $\text{Cu}(\text{acac})_2$



**Figura 81:** Superficie de los orbitales moleculares de frontera ( $\beta$ ) HOMO (a) y LUMO (b) calculada para  $\text{Cu}(\text{acac})_2$



**Figura 82:** Superficie de los orbitales moleculares de frontera ( $\beta$ ) HOMO (a) y LUMO (b) calculada para  $\text{Sm}(\text{acac})_3$ .

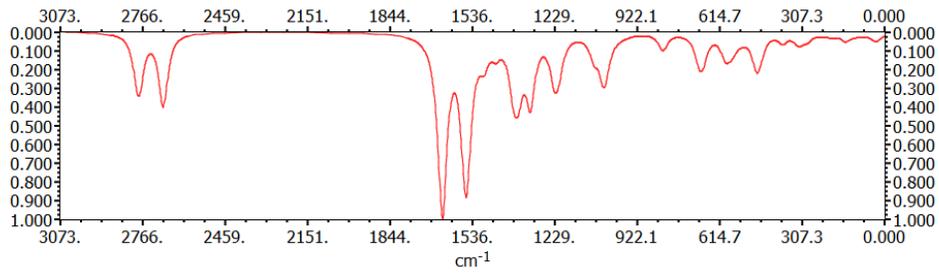
Por otra parte, buscando una mejor comprensión de los datos espectroscópicos se calcularon las frecuencias de vibración en el espectro infrarrojo para cada uno de los complejos en estudio (Fig. 83 - 90), en la zona comprendida entre los  $0 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ . A partir de los cálculos, pudo corroborarse los modos de vibración observados y asignados experimentalmente. Así, los espectros de absorción en el infrarrojo de la familia de compuestos en estudio se caracterizan por la presencia de bandas débiles en el rango  $2650 - 2790 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las diversas vibraciones simétricas y asimétricas  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ . Así mismo, las bandas de intensidad media observadas entre  $1496 - 1536 \text{ cm}^{-1}$  en todos los quelatos son asignables a las bandas de deformación asimétrica ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ ) y simétrica ( $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$ ) –en el plano y fuera del plano– debido a estos mismos grupos CH y  $\text{CH}_3$ . Por otra parte, la región de  $1430 - 1689 \text{ cm}^{-1}$  se caracteriza por la presencia de las dos bandas fuertes asignables a la combinación de los modos de vibración asimétricos de los enlaces carbonílicos y olefínicos  $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O} + \nu_{\text{as}}\text{C}=\text{C}$  –a mayor número de onda– y simétricos  $\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{O} + \nu_{\text{s}}\text{C}=\text{C}$  –a menor número de onda–. Las bandas correspondientes a las frecuencias vibratorias originadas por el enlace metal-oxígeno  $\nu_{\text{s}} \text{M-O}$  son muy débiles y se observan en la zona del espectro continua a los  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

Para facilitar un análisis comparativo entre las frecuencias observadas experimentalmente y las calculadas, se reporta su diferencia como un  $\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$  en la Tabla 21. Puede observarse que existen corrimientos notorios de hasta  $230 \text{ cm}^{-1}$  en los desplazamientos al rojo y  $125 \text{ cm}^{-1}$  en los desplazamientos al azul, respecto a las frecuencias observadas experimentalmente. Este efecto se atribuye a lo que se conoce como “condiciones ideales”, es decir, que para llevar a cabo el cálculo el software supone moléculas aisladas en el vacío sin ningún tipo de interacción. Pero, experimentalmente existen efectos de relajación en las reglas de selección,

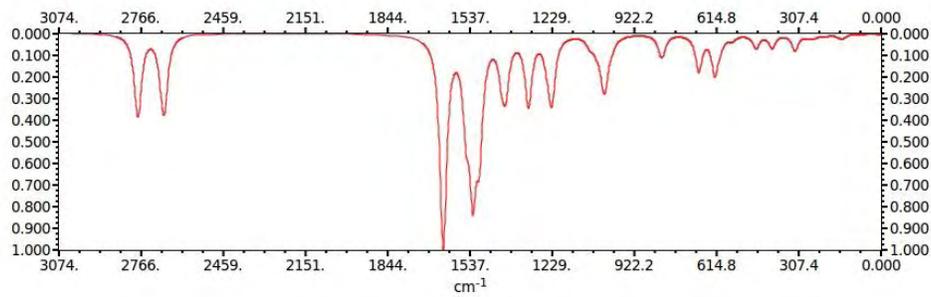
así como también la presencia de efectos rotacionales y distorsiones de simetría que de alguna manera repercuten directamente en la cantidad de bandas observadas, su amplitud y su intensidad. Sin embargo, en general, existe una buena correlación entre los espectros calculados –principalmente en la zona comprendida entre los  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ – donde se observa importante exactitud para las dos bandas intensas de mayor importancia, con origen en los modos de estiramiento asimétricos y simétricos de los enlaces carbonílicos y olefínicos en los compuestos .

**Tabla 21:** Asignación de las principales bandas y frecuencias correspondientes, observadas en los espectros IR calculados para la serie de acetilacetatos metálicos en estudio.

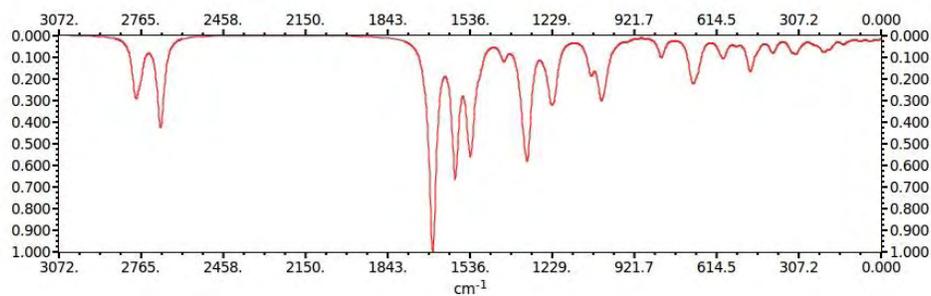
| Banda/<br>Compuesto                             | Cr <sup>3+</sup> | $\Delta\nu$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Fe <sup>2+</sup> | $\Delta\nu$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Fe <sup>3+</sup> | $\Delta\nu$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Co <sup>2+</sup> | $\Delta\nu$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Co <sup>3+</sup> | $\Delta\nu$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Ni <sup>2+</sup> | $\Delta\nu$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Cu <sup>2+</sup> | $\Delta\nu$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Sm <sup>3+</sup> | $\Delta\nu$<br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|---|------------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|
| $\nu_{as}(CH)$                                  | 2790             | -174                               | 2778             | -195                               | 2790             | -180                               | 2785             | -204                               | 2784             | -185                               | 2775             | -190                               | 2784             | -176                               | 2797             | -215                               |
| $\nu_s(CH_3)$                                   | 2691             | -230                               | 2687             | -232                               | 2700             | -223                               | 2772             | -145                               | 2693             | -232                               | 2679             | -241                               | 2691             | -236                               | 2675             | -253                               |
| $\nu_{as}(C\dot{-}O)+$<br>$\nu_{as}(C\dot{-}C)$ | 1653             | 73                                 | 1639             | 68                                 | 1594             | 19                                 | 1689             | 109                                | 1680             | 95                                 | 1630             | 40                                 | 1578             | -1                                 | 1710             | -99                                |
| $\nu_s(C\dot{-}O)+$<br>$\nu_s(C\dot{-}C)$       | 1562             | 35                                 | 1531             | 7                                  | 1534             | 11                                 | 1616             | 97                                 | 1557             | 45                                 | 1571             | 56                                 | 1431             | 96                                 | 1626             | -109                               |
| $\nu_s M-O$                                     | 480              | 125                                | 614              | -                                  | 488              | -                                  | 404              | -                                  | 362              | -22                                | 493              | -                                  | 389              | -                                  | 429              | -                                  |



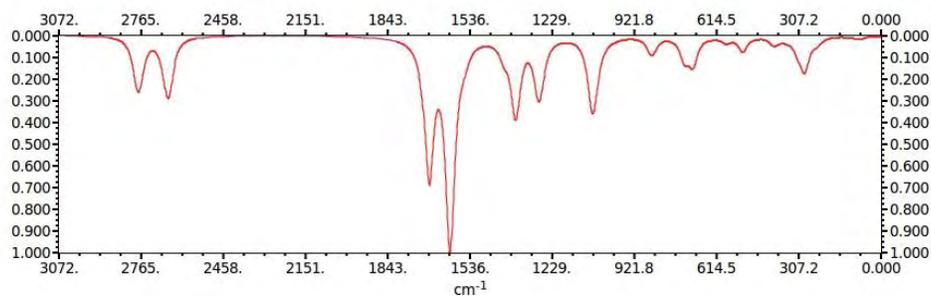
**Figura 83:** Espectro infrarrojo calculado para el tris-(acetilacetonato)cromo(III).



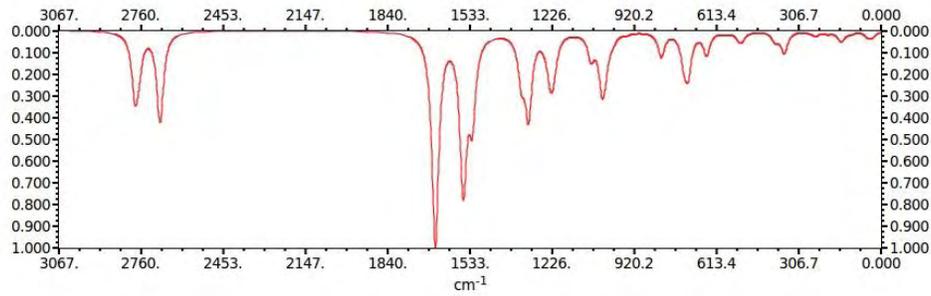
**Figura 84:** Espectro infrarrojo calculado para el bis-(acetilacetonato)hierro(II).



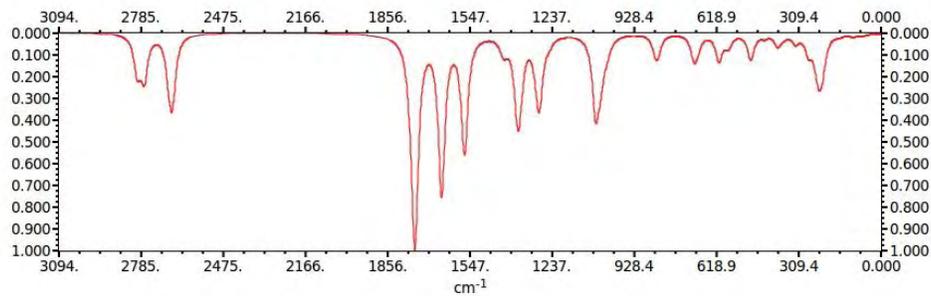
**Figura 85:** Espectro infrarrojo calculado para el tris-(acetilacetonato)hierro(III).



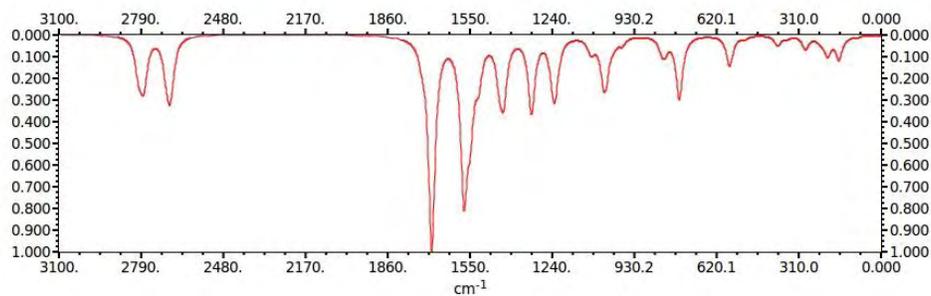
**Figura 86:** Espectro infrarrojo calculado para el bis-(acetilacetonato)cobalto(II).



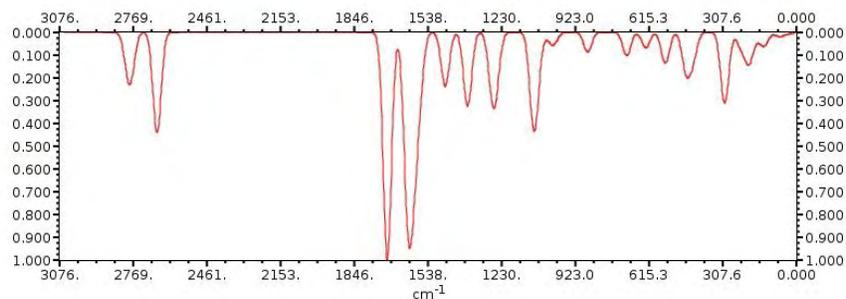
**Figura 87:** Espectro infrarrojo calculado para el tris-(acetilacetonato)cobalto(III).



**Figura 88:** Espectro infrarrojo calculado para el bis-(acetilacetonato)níquel(II).



**Figura 89:** Espectro infrarrojo calculado para el bis-(acetilacetonato)cobre(II).

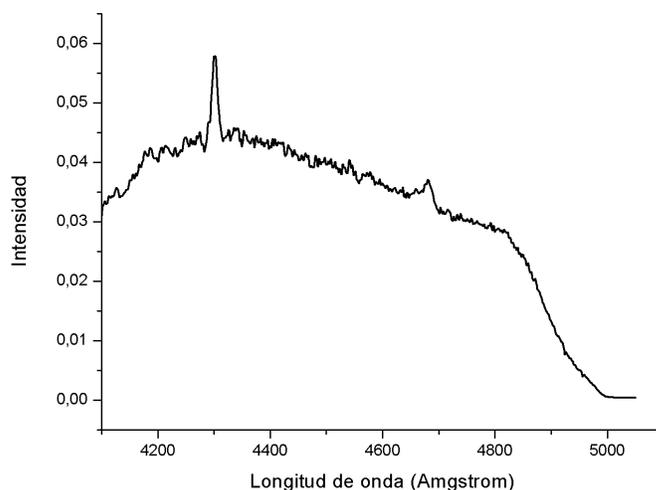


**Figura 90:** Espectro infrarrojo calculado para el tris-(acetilacetonato)samario(III).

## FOTOLUMINESCENCIA

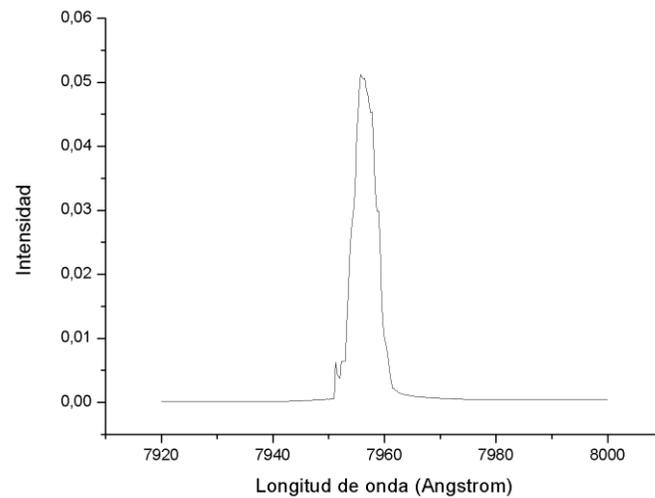
La luminescencia es el resultado de la emisión de radiación por un compuesto, en un proceso de relajación después de que ha sido electrónicamente excitado, al ser irradiado con un haz de luz de longitud de onda apropiada. Este fenómeno no es muy común en los compuestos complejos de metales de transición, debido a que el decaimiento por emisión de radiación es relativamente rápido a temperatura ambiente y no da lugar a que ocurra el proceso fotoluminescente [43]. En este sentido, la espectroscopia de fotoluminescencia permite el estudio de la interacción materia-radiación, a longitudes de onda en las que ocurren transiciones electrónicas desde orbitales atómicos o moleculares excitados, a orbitales atómicos o moleculares basales [132].

Luego de irradiar el tris-(acetilacetonato)cromo(III) con un láser azul ( $\lambda = 445 \text{ nm}$ ), se obtuvo un espectro de emisión (Fig. 91) consistente de dos bandas poco intensas alrededor de  $4300 \text{ \AA}$  (azul,  $430 \text{ nm}$ ) y  $4690 \text{ \AA}$  (violeta,  $469 \text{ nm}$ ), debido al decaimiento desde los estados excitados  ${}^4T_{1g}$  y  ${}^4T_{2g}$  al estado fundamental  ${}^4A_{2g}$ , ( ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  y  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ ), respectivamente, característicos de iones Cr(III) en un ambiente octaédrico.



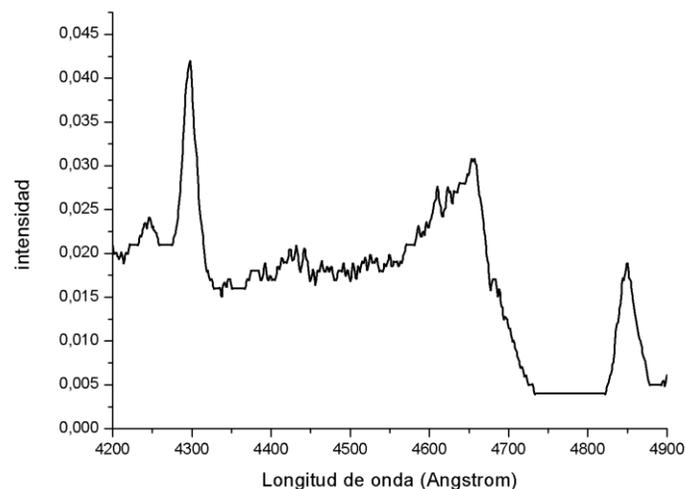
**Figura 91:** Espectro de fotoluminescencia del tris-(acetilacetonato)cromo(III).

Mientras que, luego de irradiar el tris-(acetilacetonato)cobalto(III) con un láser verde ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ), se obtuvo un espectro de emisión (Fig. 92) que consistía en una banda alrededor de  $7956 \text{ \AA}$  (rojo,  $795,6 \text{ nm}$ ) que se asignó al decaimiento desde el estado excitado  ${}^1T_{1g}$  al estado fundamental  ${}^1A_{1g}$  ( ${}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ ), del ion cobalto (III) en un ambiente octaédrico.



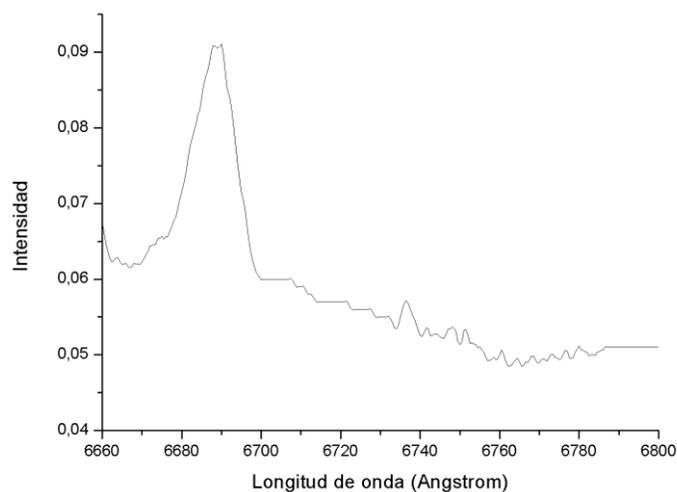
**Figura 92:** Espectro de fotoluminescencia del tris-(acetilacetato)cobalto(III).

Por otra parte, luego de irradiar el tris-(acetilacetato)hierro(III) con un láser azul ( $\lambda = 445 \text{ nm}$ ), se obtuvo un espectro de emisión (Fig. 93) consistente de tres bandas poco intensas alrededor de 4300 Å (azul, 430 nm), 4650 Å (azul, 465 nm) y 4850 Å (azul, 485 nm) que se asignaron a las tres transiciones de decaimiento desde los estados excitados  ${}^2A_{2g}$ ,  ${}^2E_g$  y  ${}^2A_{1g}$  al estado fundamental  ${}^2T_{2g}$ ,  ${}^2A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ ,  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  y  ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$  respectivamente, características de un ion de hierro(III) en un ambiente octaédrico.



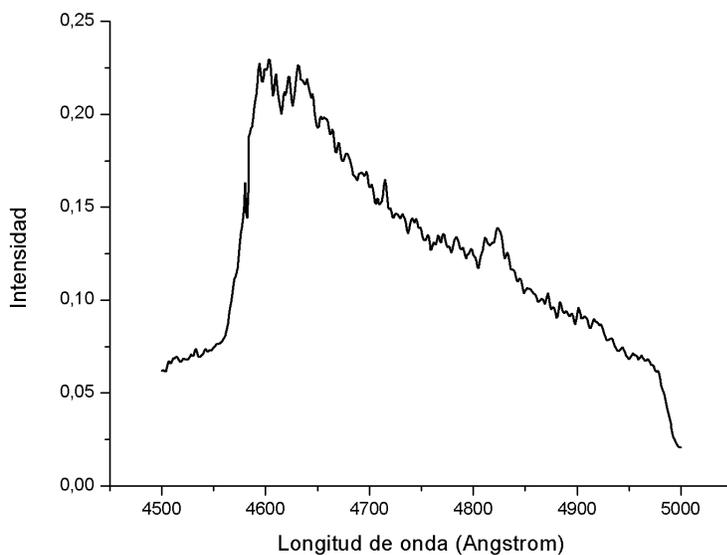
**Figura 93:** Espectro de fotoluminescencia del tris-(acetilacetato)hierro(III).

Por otra parte, tras irradiar el bis-acetilacetato de hierro(II) con un láser verde ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ), se obtuvo un espectro (Fig. 94) consistente de una banda sobre los 6690 Å (rojo, 669 nm) asignable al decaimiento desde el estado excitado  ${}^5B_1$  al estado fundamental  ${}^5A_1$ , ( ${}^5B_1 \rightarrow {}^5A_1$ ).



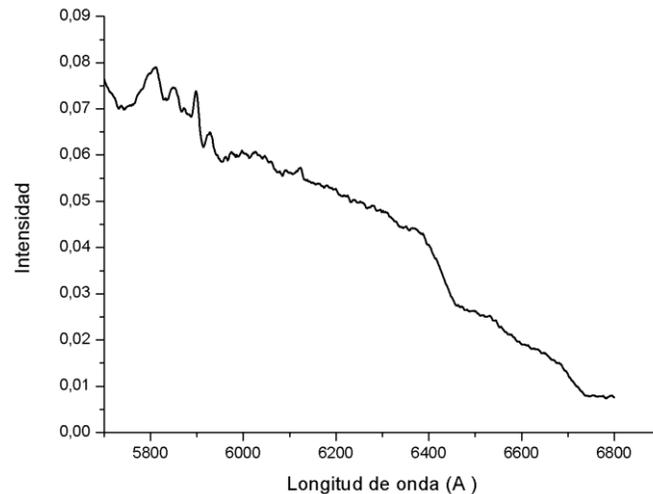
**Figura 94:** Espectro de fotoluminescencia del bis-(acetilacetionato)hierro(II).

En el espectro del compuesto de cobalto(II) tras ser irradiado con un láser azul ( $\lambda = 445 \text{ nm}$ ), se obtuvo el espectro de emisión (Fig. 95) consistente de dos bandas de emisión: una sobre los 4650 Å (azul, 465 nm) y otra sobre los 4840 Å (azul, 440 nm) asignables al decaimiento desde los estados excitados  ${}^4B_1$  y  ${}^4B_2$  hacia el estado fundamental  ${}^4A_2$  ( ${}^4B_1 \rightarrow {}^4A_2$  y  ${}^4B_2 \rightarrow {}^4A_2$ , respectivamente).



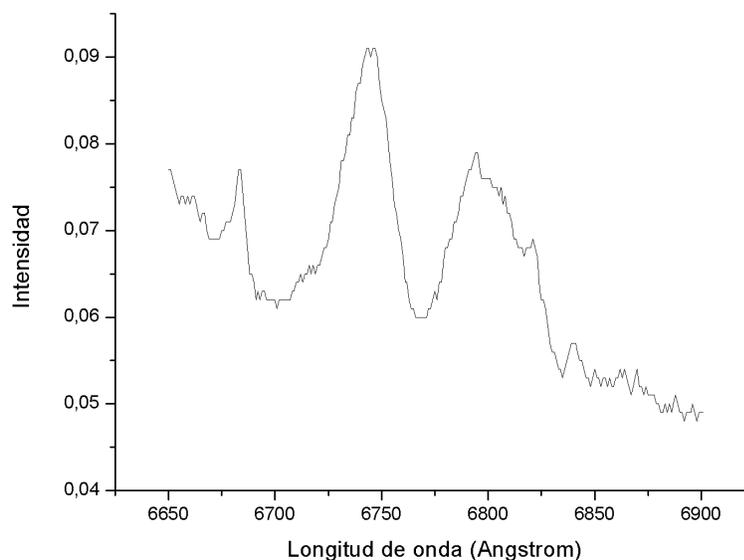
**Figura 95:** Espectro de fotoluminescencia del bis-(acetilacetionato)cobalto(II).

Por otra parte, en el espectro del compuesto de níquel(II) tras ser irradiado con un láser verde ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ), se obtuvo un espectro de emisión (Fig. 96) que consiste en dos bandas de emisión: una sobre los 5800 Å (amarillo verdoso, 580 nm) y otra sobre los 6390 Å (naranja, 639 nm) asignables al decaimiento desde los estados excitados  ${}^3B_1$  y  ${}^3B_2$  hacia el estado fundamental  ${}^3A_2$  ( ${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2$  y  ${}^3B_2 \rightarrow {}^3A_2$ , respectivamente).



**Figura 96:** Espectro de fotoluminiscencia del bis-(acetilacetato) níquel(II).

En el espectro de fotoluminiscencia del compuesto de samario(III) tras ser irradiado con el láser verde ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ), se obtuvo el espectro de emisión (Fig. 97) que expone tres bandas centradas sobre los 6680 Å (rojo, 668 nm), 6735 Å (rojo, 673,5 nm), 6790 Å (rojo, 679 nm) que se asignaron a las transiciones  ${}^6H_J \rightarrow {}^4G_{5/2}$  (donde  $J=7/2, 9/2$  y  $11/2$ , respectivamente) [133].



**Figura 97:** Espectro de fotoluminiscencia del tris-(acetilacetato) samario(III).

**Tabla 22:** Bandas de absorción de fotoluminiscencia de los acetilacetonatos de metales de transición en estudio.

| Compuesto             | $\lambda_{\text{máx}}$ (Å) | Asignación   |
|-----------------------|----------------------------|--|
| Cr(acac) <sub>3</sub> | 4300,<br>4690              | ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$<br>${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$   |
| Fe(acac) <sub>3</sub> | 4300,<br>4650,<br>4850     | ${}^2A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$<br>${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$<br>${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$           |
| Fe(acac) <sub>2</sub> | 6690                       | ${}^5B_1 \leftarrow {}^5A_1$   |
| Co(acac) <sub>3</sub> | 7956                       | ${}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}$  |
| Co(acac) <sub>2</sub> | 4650,<br>4840              | ${}^4B_1 \rightarrow {}^4A_2$<br>${}^4B_2 \rightarrow {}^4A_2$   |
| Ni(acac) <sub>2</sub> | 5800,<br>6390              | ${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2$<br>${}^3B_2 \rightarrow {}^3A_2$   |
| Sm(acac) <sub>3</sub> | 6680,<br>6735,<br>6790     | ${}^6H_{7/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$<br>${}^6H_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$<br>${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ |

En todos los casos, los resultados observados en los espectros de fotoluminiscencia pueden relacionar con la brecha energética HOMO–LUMO calculada para los compuestos, en consecuencia, a partir de esta información se puede determinar la longitud de onda adecuada y escoger el láser a utilizar en el experimento de fotoluminiscencia.

## CONCLUSIONES

---

Se sintetizaron complejos tipo  $M(\text{acac})_3$  y  $M(\text{acac})_2$ , con  $M = \text{Cr(III)}, \text{Mn(III)}, \text{Fe(II)}, \text{Fe(III)}, \text{Co(II)}, \text{Co(III)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$  y  $\text{Sm(III)}$  y  $\text{acac} = \text{acetilacetato}$ , empleando métodos de la Química verde tales como la síntesis vía microondas y mecanoquímica, reduciendo el tiempo de reacción, aumentando el rendimiento, y con el método de Ribeiro et. *ál* se evaluó el grado de ajuste de los protocolos de síntesis a la Química Verde. Las medidas de masa y energía apuntan a valores de Utilización Atómica comprendidos entre 13 - 74% y a un Factor Ambiental desde 0,7 - 7,5, con altos índices de porcentaje de área verde en las Estrellas Verdes construidas, lo cual indica buena compatibilidad de los métodos propuestos con el medio ambiente.

Todos los compuestos sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopia vibracional infrarroja de transformada de fourier (FT-IR), espectroscopia de absorción electrónica (UV/Vis) y espectroscopia de fotoluminiscencia. Los resultados indican una buena correspondencia entre los modos vibracionales observados y la estructura propuesta en cada caso, así como entre las transiciones electrónicas observadas y la Teoría de Campo Cristalino (Campo Ligando). En todos los casos, se observaron por fotoluminiscencia bandas de baja intensidad, asociadas a las transiciones electrónicas de los iones divalentes y trivalentes encontrando una mayor fotoluminiscencia en los complejos  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  y  $\text{Sm}(\text{acac})_3$ .

Se realizó el modelaje por métodos de la química computacional de todos los compuestos complejos empleando el método semiempírico PM7 y la interfaz MOPAC'12. Se obtuvieron las entalpías de formación, estructuras de mínima energía e indicadores globales de la reactividad, tales como: electronegatividad absoluta ( $X_{abs}$ ), dureza absoluta ( $\eta$ ), índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) y suavidad global ( $S$ ). Los resultados predicen que  $\text{Sm}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  y  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  son los complejos más suaves dentro de la serie en estudio, lo que se traduce en una mayor reactividad. Igualmente, se obtuvieron las superficies HOMO y LUMO de cada compuesto, con las cuales fue posible verificar la asignación de las transiciones electrónicas y los parámetros de la fotoluminiscencia.

## RECOMENDACIONES

---

Utilizar otro tipo de soportes en las reacciones mecanoquímicas ya sea sólidos o líquidos, a fin de verificar mejoras en el rendimiento de las reacciones.

Utilizar los métodos de síntesis vía mecanoquímica y vía microondas para sintetizar complejos tipo  $\text{Ln}(\text{acac})_3$  con  $\text{Ln} = \text{Ce(III)}, \text{Pr(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Eu(III)}, \text{Gd(III)}, \text{Tb(III)}, \text{Dy(III)}, \text{Ho(III)}, \text{Er(III)}, \text{Tm(III)}, \text{Yb(III)}$  y  $\text{acac} = \text{acetilacetato}$ , a fin de estudiar su actividad fotoluminescente.

Sintetizar complejos utilizando derivados del acetilacetato a fin de estudiar una posible mejora de la actividad fotoluminescente.

Estudiar la luminescencia de los compuestos en una gama mucho más amplia de longitudes de onda usando un "dye láser".

Estudiar la luminescencia de los compuestos a bajas temperaturas.

Estudiar la luminescencia de los compuestos en solventes orgánicos.

Aprovechar la adsorción in situ de los compuestos tipo bis y tris-(acetilacetato) de distintos metales de transición sobre alúmina básica durante su síntesis, para llevar a cabo estudios catalíticos previos frente a reacciones de hidrogenación de olefinas.

**BIBLIOGRAFÍA**

---

- [1] Contreras, RR., Cardozo, E. (2015). Cap. 1 Conceptos de nanoquímica En Nanopartículas: fundamentos y aplicaciones. Mérida, Venezuela: Departamento de Química, Facultad de Ciencias ULA.
- [2] Wang Y., Yu o. Zou J, Lu Y., Xu H. (2006). Theoretical study on enol-keto-tautomerism of  $\alpha$ -fluorine- $\beta$ -diketones, Chinese J. Struct. Chem., 25, 363.
- [3] Mehrotra R., Bohra R., Gaur D. (1978). Metal  $\beta$ -diketonates and Allied Derivatives. London: Academic Press.
- [4] Morgan G., Moss H. (1914). Researches on residual affinity and coordination. Part I. Metallic acetylacetonates and their absorption spectra. J. Chem Soc., 105, 189-201
- [5] Butler IS., Harrot JF. (1992). Química Inorgánica: Principios y aplicaciones. 1ª Ed. en español. USA: Addison-Wesley Iberoamericana, S.A..
- [6] Moeller T. (1981). Química inorgánica. Barcelona, España: Editorial Reverte
- [7] Basolo F, Johnson R. (1967). Química de los compuestos de coordinación. 1ª Ed. en español. Buenos Aires: Editorial Reverté.
- [8] Kauffman G. (1981). Inorganic Coordination Compounds. London: Heyden & Son Ltd.
- [9] Constable E, Housecroft C. (2013). Coordination chemistry: the scientific legacy of Alfred Werner†. *Chem. Soc. Rev.*, 42: 1429-1439.
- [10] Chang R. (2007). Química general. 9ª Ed. México DF: Mc Graw Hill.
- [11] Lee J.D. (1991). Concise Inorganic Chemistry. 4<sup>th</sup> Ed. London: Chapman & Hall.
- [12] Brown T., LeMay Jr., Bursten B., Murphy C., Woodward P., Langford S., Sagatys D., George A. (2009). Química: La ciencia central. 10ª Ed. México DF: Pearson Education.
- [13] Kauffman G. (1973). Alfred Werner. Research on Structural Isomerism. *Coord. Chem. Rev.*, 11, 161-188
- [14] IUPAC. (1990) Nomenclature of Inorganic Chemistry. 2<sup>nd</sup> Ed. London: Butterworths.
- [15] Conteras RR. (2007) El origen del color en la naturaleza. Mérida, Venezuela: PUBLICACIONES VICERRECTORADO ACADÉMICO ULA.
- [16] Badui S. (2006). Química de los Alimentos. 4ª Ed. México: Pearson Education.
- [17] Rodgers GE. (1995). Química Inorgánica, 1ª Ed. en español. Madrid: Mc Graw-Hill.
- [18] Reyner-Canham G. (2000). Química Inorgánica Descriptiva. 2ª Ed. México: Pearson y Prentice Hall.
- [19] Jolly W. (1991). Principios de química inorgánica. 2ª Ed. Cali, Colombia: Mc Graw Hill.
- [20] Spencer A. (1987). Comprehensive Coordination Chemistry. Vol 6. New York: Pergamon Press.
- [21] Kobayashi S., Mori Y., Yamashita Y. (2004). Comprehensive Coordination Chemistry II. Vol 9. New York: Elsevier Pergamon.
- [22] Burriel F., Lucena F., Arribas S., Hernández J. (1999). Química Analítica Cuantitativa, 17ª Ed. Madrid: Paraninfo.
- [23] Contreras RR. (2013). Los alimentos: una introducción a sus aspectos químicos. Mérida, Venezuela: Ediciones del CDCHTA-ULA.
- [24] Howland MA. (1988). Antidotes in Depth. Dimercaprol (BAL). En Goldfrank LR, Flomenbaum NE, Lewin NA, Weisman RS, Howland MA, Hoffman RS, editors. Goldfrank's Toxicologic Emergencies, 6ª Ed. Stamford: Appleton and Lange.
- [25] Parish R. (1992). Gold in science. *Interdisc. Sci. Rev.*, 17 (3), 221

- [26] Contreras RR., Aranguren J., Bellandi F., Gutiérrez A. (2012). Una nueva generación de fármacos a base de compuestos organometálicos. *CIENCIA*, 20, 15-24.
- [27] Mortiner R., Rowley N. (2004). *Comprehensive Coordination Chemistry II Vol 9*. New York: Elsevier Pergamon.
- [28] Silver J., (2004). *Comprehensive Coordination Chemistry II. Vol 9*. New York: Elsevier Pergamon.
- [29] Mc. Daniel D., Douglas B. (1977). *Conceptos y modelos de química inorgánica*. 1ª Ed. al español. Barcelona, España: Editorial Reverté.
- [30] Cox P. (2004). *Inorganic Chemistry*. 2nd Ed. New College, Oxford (UK): Bios Scientific Publishers
- [31] Contreras RR. (2011). *Tabla periódica de los elementos químicos*. Mérida, Venezuela: Ediciones del CDCHTA-ULA; 2013. Edición: Talleres Gráficos Universitarios – Vicerrectorado Académico – Decanato de la Facultad de Ciencias Universidad de Los Andes.
- [32] Larsen E. (1972). *Elementos de Transición*. Barcelona, España: Editorial Reverté.
- [33] Salán M. (2005). *Tecnología de proceso y transformación de materiales*. 1ª Ed. Barcelona, España: Edicions UPC.
- [34] Contreras RR., Aranguren J. (2010). *Química Bioorganometálica en perspectiva*. *Rev. Fac. Farm.*, 52 (2), 22-33.
- [35] Housecroft C., Sharpe A. (2006). *Química Inorgánica*. 2ª Ed. México: Pearson/Prentice Hall.
- [36] Cotton F., Soderberg R. (1964) A spectroscopic study of the polymeric nature of bis(acetylacetonate)cobalt(II). *Inorg. Chem.*, 3 (1) 1–5
- [37] Fernelius C. (1946). *Progress in Inorganic Chemistry*. Vol 2. New York: Mc Graw-Hill Book Company INC.
- [38] Kitaigorodskii A., Stepanov A. y Nekipelov V. (1986). Spin deslocalization from paramagnetic metal complexes  $[\text{Cr}(\text{acac})_3$  and  $\text{Fe}(\text{acac})_3]$  saturated hydrocarbons in  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CCl}_4$  solutions. *Magn. Reson. Chem.*, 24, 705-708.
- [39] Seco, M. (1989). Acetylacetonate: A Versatile Ligand. *J. Chem. Ed.*, 66 (9), 779-780.
- [40] Rincón L. (2005). *Enlace químico*. Mérida, Venezuela: Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química.
- [41] Cotton F., Wilkinson G. (1972). *Advanced Inorganic Chemistry*. 3rd Ed. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- [42] Arango J. (1994). La Teoría del Color en Sustancias Inorgánicas. *Rev. Fac. Cienc. Universidad Nacional de Colombia*. 4 (1), 57-67.
- [43] Shriver D., Atkins P., Langford C. (2002). *Química Inorgánica*. Vol 1. 1ª Ed. en español. España: Editorial Reverté.
- [44] Pearson R., Songstad J. (1967). Application of the Principle of Hard and Soft Acids and Bases to Organic Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (8), 1827-1836
- [45] Pearson R, Songstad J. (1987). Recent Advances in the Concept of Hard and Soft Acids and Bases. *J. Chem. Educ.*, 64 (7), 561-567.
- [46] Pearson R. (1963). Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (22): 3533-3539.
- [47] Brundtland GH. (1987). World Commission on Environment and Development. *Our Common Future: Report of the World Commission On Environment and Development*. Oxford: Oxford University.
- [48] Anastas P., Warner J. (2000). *Green chemistry: theory and practice*. Oxford: Oxford University Press US.

- [49] Lankaster M. Green Chemistry. Royal Society of Chemistry. 2002.
- [50] Contreras RR. (2013). Química verde. Haciendo química amigable con el ambiente. Mérida, Venezuela: Ediciones del CDCHTA-ULA.
- [51] Contreras RR. (2013). Desde el desarrollo sostenible hasta la química verde. *Revista Investigación*, 23 y 24, 42-45.
- [52] Mc Cleverty J., Meyer T. (2003). *Comprehensive Coordination Chemistry II. From Biology to Nanotechnology*. 2nd Ed. Toronto: ABP Lever.
- [53] Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisera L., Laberge L., Rousell J. (1986). The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Letters*, 27 (3), 279-282.
- [54] Varma R. (2001). Solvent-free accelerated organic syntheses using microwaves. *Pure Appl. Chem.*, 73 (1), 193-198
- [55] Tierney J, Lidström P. (2005). *Microwave Assisted Organic Synthesis*. Oxford: Blackwell Publishing Ltd.
- [56] Kappe C. (2004). Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 6250-6284
- [57] Kappe C, Dallinger D. (2006). The impact of microwave synthesis on drug discovery. *NATURE REVIEWS / DRUG DISCOVERY*, 5, 51-61
- [58] Varma RS. (1999). Solvent-free organic syntheses using supported reagents and microwave irradiation. USA: Green Chemistry.
- [59] Kharissova O, Kharisov B, Ortiz U. (2011). Cap 17: Microwave-assisted Synthesis of Coordination and Organometallic en Compounds Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials. *InTech*.
- [60] Gaba M., Dhingra N. (2011). Microwave Chemistry: General Features and Applications. *Ind J Pharm Edu Res.*, 45 (2), 175-183.
- [61] Carballido M<sup>a</sup> Raquel. (2009). "Síntesis asistida por microondas de compuestos de interés biológico e industrial: haloarenos, fulvenos, tricloropirrolidonas, azoles y flavonoides. Modelado de espectros de absorción electrónica de flavonoides". Santiago de Compostela: Universidad de Santiago de Compostela, Facultad de Ciencias. Tesis de Doctorado en Química.
- [62] Wathey B., Tierney J., Lidström P., Westman J. (2002). The impact of microwave-assisted organic chemistry on drug discovery. *DDT*, 7 (6): 373-380.
- [63] Lidström P., Tierney J., Wathey B., Westman J. (2001). Microwave assisted organic synthesis – a review. *Tetrahedron*, 57, 9225-9283.
- [64] Takacs, L. (2003) M. Carey Lea. The Father of Mechanochemistry. *Bulletin for the History of Chemistry*, 28, 26-34.
- [65] Takacs, L. (2003) M. Carey Lea, the First Mechanochemists., 39, *J. Mat. Sci.*, 4987-4993.
- [66] Takacs, L. (2000) The First Documented Mechanochemical Reaction? *J. Metals*, 52, 12-13.
- [67] Rojas H., Reyes F., Jaramillo D. (2010). Síntesis mecanoquímica de un compuesto termoeléctrico nanocristalino. *Rev. Metal*, 46 (6), 548-554.
- [68] Czesław K. (2015). Mechanical Activation of Chemical Process. *Mat. Sci. App.*, 6, 60-67
- [69] Boldyrev, V. V. (2006). Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chem. Rev.*, 75, 177-189.
- [70] Imamura, K., Inagaki, M., S. Naka. (1984). Mechanochemical synthesis of hercynite. *J. Mat. Sci.*, 19, 1397.
- [71] Cotton F. (1966). *Progress in Inorganic Chemistry*. Vol 7. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [72] Jones M. (1959). A new method of preparing some acetylacetonate complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3188, 3189

- [73] Fernelius, W., Bryant B. (1957). Preparation of metal derivatives of 1,3-diketones. *Inorg. Syn.*, 5, 105
- [74] Hieber W. (1929). *Chem. Zentr.*, 1, 2029.
- [75] Dunne T., Cotton F. (1963). Reaction of metal carbonyls with metal  $\beta$ -diketones to produce  $\beta$ -diketonates. *Inorg. Chem.*, 2, 263.
- [76] Goan, J., Huether C., Podall H. (1963). The Photochemical Reaction of Metal Carbonyls with 1,3-Diketones. *Inorg. Chem.*, 2, 1078
- [77] Bullen G., Mason R., Pauling P. (1961). Trimerization of Nickel-(II) Acetylacetonate in Solution. *NATURE*, 190, 906-907.
- [78] Iball J., Morga H. (1967) A Refinement of the Crystal Structure of Ferric Acetylacetonate. *Acta Crystallogr.*, 23, 239
- [79] Adimado A., Patel K. (1980). Ligand field parameters of some tris ( $\beta$ -diketonato) chromium (III). *Inorg. Nucl. Chem. Letters.*, 16, 317-320.
- [80] Cotton F, Elder R. (1964). The Tetrameric Structure of Anhydrous, Crystalline Cobalt(II) Acetylacetonate.. *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (11), 2294–2295
- [81] Wexler D., Zink J. (1996). Luminescence and resonance Raman study of molecular distortions caused by ligand-centered transitions in metal acetylacetonate complexes
- [82] Babich I., Plyuto Y., van Langeveld D., Moulijn J. (1997). Role of the support nature in chemisorption of Ni(acac)<sub>2</sub>, on the surface of silica and alumina. *Applied Surface Science*, 115, 267-272
- [83] Burgess J., Fawcett J., Russell D. (2000). Bis(2,4-pentanedionato)cobalt(II). *Acta Cryst.*, C67, e13
- [84] Voloshin A., Shavaleev N., Kazakov V. (2000). Water enhances the luminescence intensity of  $\beta$ -diketonates of trivalent samarium and terbium in toluene solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 134, 111–117
- [85] Mohacek-Grosev V., Furic K., Ivankovic H. (2007). Luminescence and Raman Spectra of Acetylacetonate at Low Temperatures. *J. Phys. Chem. A*, 111, 5820-5827
- [86] De Almeida K., Cesar A., Rinkevicius Z., Vahtras O., Agren H. (2010). Modelling the visible absorption spectra of copper(II) acetylacetonate by Density Functional Theory. *Chem. Phys. Letters.*, 492, 14–18.
- [87] Pietrzyk P., Srebro M., Radón M., Sojka Z. y Michalak A. (2011). Spin Ground State and Magnetic Properties of Cobalt(II): Relativistic DFT Calculations Guided by EPR Measurements of Bis(2,4-acetylacetonate)cobalt(II)-Based Complexes. *J. Phys. Chem. A*, 115, 2316–2324
- [88] Ribeiro M, Machado A. (2012). Novas métricas holísticas para avaliação da verduza de reações de síntese em Laboratório. *Quim. Nova*, Vol. 35 (9), S1-S3.
- [89] Xue Z., Daran J.C., Champouret Y., Poli R. (2011) Ligand adducts of bis(acetylacetonato)iron(II): a <sup>1</sup>H NMR study. *Inorg Chem*, 50 (22), 11543-11551.
- [90] Moro H. (2012). A theoretical study of the substituent effects on some spectroscopic and bonding parameters of some metal  $\beta$ -diketonates and other macrocyclic complexes. Ghana: Kwame Nkrumah University of Science and Technology. Tesis de Maestría en Ciencias.
- [91] Moreno Y., Arruea R., Saavedra R., Pivane JY., Peña O., Roisnell T. (2013). Magnetic and structural study of unsolvated [Cu(acac)<sub>2</sub>], (acac= acetylacetonate). *J. Chil. Chem. Soc.*, 58 (4), 2122-2124
- [92] Shalaby M., Abdallah H. (2013). Preparation of manganese (III) acetylacetonate nanoparticles via an environmentally benign route. *Front. Chem. Sci. Eng*, 7(3), 329–337
- [93] Dopke J., Carter N., Kilpatrick J. (2014). Microwave Synthesis of Chromium (III) Complexes with Acetylacetonate and Ethylenediamine Ligands. *Chem. Educator*, 19, 157–159.

- [94] Suttill J., Kucharyson J., Escalante-Garcia I., Cabrera P., James B., Savinell R., Sanford M., Thompson L. (2015). Metal acetylacetonate complexes for high energy density non-aqueous redox flow batteries. *J. Mater. Chem. A*, 3, 7929-7938.
- [95] Sorokin, M. F.; Shode, L. G.; Nogteva, S. I. Tr.-Mosk.Khim (1980). Tekhnol. Inst. Im. D. I. Mendeleeva., 110, 132-134. *Int. J. Pure Appl. Sci. Technol.*, 17(1), 1-10
- [96] Lewis F. D., Miller A. M., Salvi D. G. (1995). *Spectroscopy and photochemistry of Nickel(II), Palladium(II), and Platinum(II)  $\beta$ -diketonates*. *Inorg. Chem*, 34, 3173.
- [97] Paul S., Nanda P., Gupta R., Loupy A. (2002)  $\text{Ac}_2\text{O}$ -py-basic alumina as a versatile reagent for acetylations in solvent-free conditions under microwave irradiation. *Tetrahedron Lett.*, 43, 4261-4265
- [98] Ribeiro M., Yunes S., Machado A. (2014). Assessing the Greenness of Chemical Reactions in the Laboratory Using Updated Holistic Graphic Metrics based on the Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals. *J. Chem. Educ.*, 91, 1901–1908
- [99] Ribeiro M., Costa D., Machado A. (2010). Uma Métrica Gráfica para Avaliação Holística da Verdura de Reações Laboratoriais: “Estrela Verde”. *Quím. Nova*, 33, 759–764.
- [100] Ribeiro M., Machado A. (2011) Metal-Acetylacetonate Synthesis Experiments: Which Is Greener? *J. Chem. Educ.*, 88, 947–953.
- [101] Andraos J. (2016). Critical Evaluation of Published Algorithms for Determining Material Efficiency Green Metrics of Chemical Reactions and Synthesis. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4 (4), 1917–1933.
- [102] Ribeiro M., Machado A. (2013). Greenness of chemical reactions – limitations of mass metrics. *Green Chem. Lett. Rev*, 6 (1), 1-18
- [103] Ribeiro M., Costa D., Machado A. (2010) “Green Star”: A Holistic Green Chemistry Metric for Evaluation of Teaching Laboratory Experiments. *Green Chem. Lett. Rev.*, 3, 149–159.
- [104] Spartan'14 para Windows. Copyright© 1991-2016 by Wavefunction, Inc.
- [105] MOPAC2012. Copyright© 2007, Stewart Computational Chemistry.
- [106] Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.XX.
- [107] Hanwell M., Curtis D., Lonie D., Vandermeersch T., Zurek E. y Hutchison G. (2012). Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminform.*, 4 (1)
- [108] Garnovskii A., Kharisov B. (1999). Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds. 1<sup>st</sup> Edition. Netherlands: Elsevier; 199–217.
- [109] Pasto D., Johnson C. (1974). Determinación de estructuras orgánicas. 1<sup>a</sup> Ed. España: Editorial Reverté.
- [110] Carlin R. (1963). Electronic spectra of transition metal complexes. *J. Chem. Educ.*, 40, 135-142.
- [111] Barnum D. (1961). Electronic absorption spectra of acetylacetonato complexes-I (Complexes with trivalent transition metal ions). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 221-237.
- [112] Orgel L. (1955). Spectra of Transition-Metal Complexes. *J. Chem. Phys.* 23, 1004.
- [113] Orgel L. (1952). The effects of crystal fields on the properties of transition-metal ions. *J. Chem. Soc.*, 1, 4756
- [114] Lever A. (1980). *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 4<sup>th</sup> Ed. London: Elsevier publishing.
- [115] Contreras RR., Fontal B., Bahsas A., Suárez T., Reyes M., Bellandi F., Nava F., Cancines P. (2004). Synthesis of copper, nickel and cobalt complexes containing a new  $\text{N}_2\text{S}_2$  ligand: benzyl-N,N'-alkylbis (2-amino-1-cyclopentencarbodithioate). *Transit. Metal Chem.*, 29 (1), 51-55.
- [116] Nakamoto K. (1997). Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. 5<sup>a</sup> Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.

- [117] Pavia D., Lampman G., Kriz G., Vyvyan J. (2009). Introduction to spectroscopy. 4<sup>a</sup> Ed. Belmont: Editorial Brooks/Cole.
- [118] Cramer R. y Chudyk M. (1973). Nuclear Magnetic Resonance Contact Shifts and Spin Delocalization Mechanisms in Tris(acetylacetonate)Nickel(II) Perchlorate. *J. Magn. Reson.*, 12,168-181.
- [119] Jensen F. (2007) Introduction to Computational Chemistry. 2<sup>nd</sup> Ed. London: John Wiley & Sons Ltd, 1-15.
- [120] Lowers E. (2003) Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. London: Kluwer Academic Publishers.
- [121] Shoba D., Periandy S., Karabacak M., Ramalingam S. (2012). Vibrational spectroscopy (FT-IR and FT-Raman) investigation, and hybrid computational (HF and DFT) analysis on the structure of 2,3-naphthalenediol. *Spectrochim. Acta, Part A*, 83, 540.
- [122] Fukui K. (1982). Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science*, 218, 747.
- [123] Maurya, R., Malik, B., Mir, J. y Sharma, A. (2014). Synthesis, characterization, thermal behavior, and DFT aspects of some oxovanadium(IV) complexes involving ONO-donor sugar Schiff bases. *J. Coord. Chem.*, 67, 3084-3106.
- [124] Brabec C., Sariciftci N., Hummelen. (2001). *J. Adv. Funct. Mater.*, 11, 15.
- [125] E. Ebenso, T. Arslan, F. Kandemirli, I. Love, M. Saracoglu, S.A. Umoren. *Int. J. Quantum Chem.*, 110, 2614 (2010).
- [126] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen. (2001). Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 11, 15 (2001).
- [127] R.G. Pearson. (1993). The principle of maximum hardness. *Acc. Chem. Res.*, 26, 250.
- [128] Balihausen C. (1984). Excited states of transition metal complexes. *J.O.L*, 31 & 32, 17-22.
- [129] Wexler D. and Zink J. I. (1996); Luminescence and Resonance Raman Study of Molecular Distortions Caused by Ligand-Centered Transitions in Metal Acetylacetonate Complexes. *Inorg.Chem.* 35, 4064-4066.
- [130] John K. Grey. (2004). Vibronic luminescence properties of tetragonal transition metal complexes. Department of Chemistry. McGill University, Canada. Tesis Ph. D
- [131] Yang, C. Y., Srdanov, V., Robinson, M. R., Bazan, G. C., & Heeger, A. (2002). Orienting Eu(dnm)<sub>3</sub>phen by tensile drawing in Polyethylene: Polarized Eu<sup>3+</sup> emission. *Adv. Mater*, 14, 980–983.
- [132] De Armond M. (1974). Relaxation of Excited States in Transition-Metal Complexes. *Acc. Chem. Res.*, 7 (9), 309–315
- [133] Carnall W., Goodman G., Rajnak K., Sana R. (1989). Depending on the material and experimental conditions, other levels may also be emissive. *J. Chem. Phys.* 90, 3443